

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) 32

1990

№ 9

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

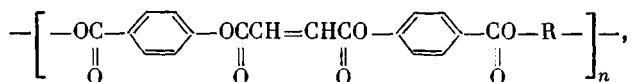
УДК 541.64 : 539.199 : 532.77

© 1990 г. Т. П. Степанова, С. В. Жуков, В. В. Зуев,  
С. С. Скороходов

### МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРАХ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Методом диэлектрической спектроскопии исследована молекулярная подвижность термотропных ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи, полиалкиленфумароил-бис-4-оксибензоатов, в разбавленных растворах в хлороформе. Обнаружено две области диэлектрического поглощения релаксационной природы.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи [1]. Нами впервые применен метод диэлектроспектроскопии в растворе к исследованию подобных систем. Были исследованы полиалкиленфумароил-бис-4-оксибензоаты



где R = (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (ФУБ-6); (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> (ФУБ-10); (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (ФУБ-Гл).

Цель настоящей работы — выявление методом диэлектрической спектроскопии основных закономерностей молекулярной подвижности, свойственных этому классу полиэфиров в разбавленных растворах, где значительно ослаблены межмолекулярные взаимодействия.

Синтез полимеров описан в работе [2]. Полимеры сушили в течение недели при комнатной температуре при давлении 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Растворитель (хлороформ) очищали по стандартной методике [3]. Концентрация растворов полимера составляла 2 мол. %. Характеристическая вязкость полимеров, измеренная в хлороформе при 298 К, составила 0,40 дл/г для ФУБ-6, ФУБ-10, ФУБ-Гл.

Измерения диэлектрической принциаемости  $\epsilon'$  и фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  проведены в интервале 210—300 К в диапазоне частот 10<sup>3</sup>—10<sup>7</sup> Гц с использованием измерителя добротности «Tesla BM 560» и точного полуавтоматического моста «Tesla BM 484». Для измерения диэлектрических параметров раствора использовали ячейку, представляющую собой конденсатор — бюкс с тремя дисковыми титановыми жестко скрепленными электродами, монтированными в крышку бюкса. Конструкция ячейки описана в работе [4]. Температуру раствора измеряли термопарой хромель-копель и прибором А 565 с погрешностью  $\pm 0,1^\circ$ .

Использование измерительной ячейки, имеющей стеклянный резерву-

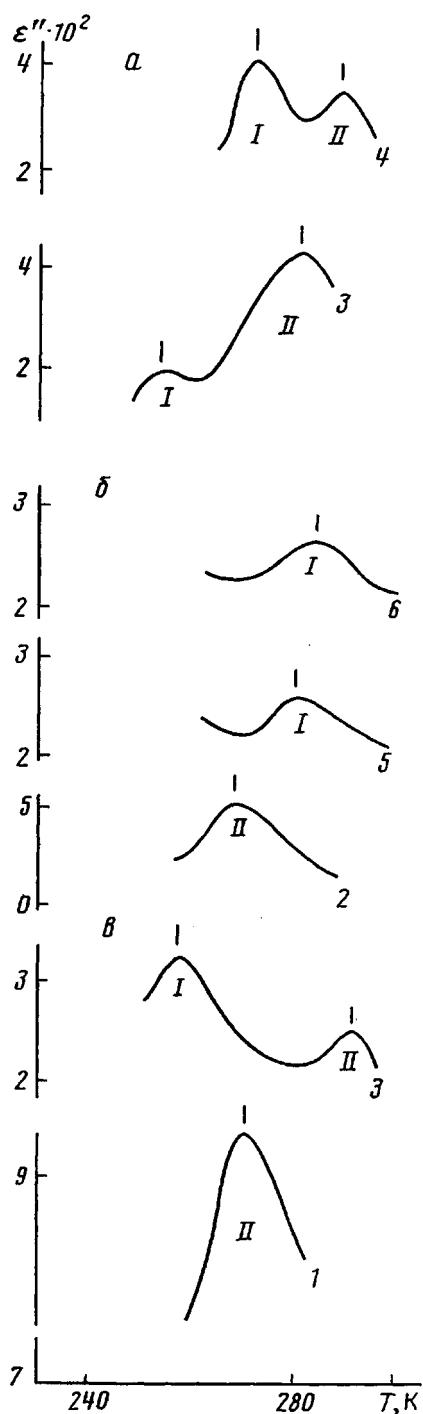


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  для ФУБ-6 (a), ФУБ-10 (b), ФУБ-Гл (c), в растворе в хлороформе. Частота 150 (1) и 30 кГц (2); 4,5 (3), 4 (4), 7 (5), 9 МГц (6)

Рис. 2. Температурная зависимость времени релаксации  $\tau$  в двух областях переходов (I и II) для различных ФУБ в растворе в хлороформе. 1 – ФУБ-6; 2 – ФУБ-10,  $[\eta] = -0,42$  дл/г; 3 – ФУБ-10,  $[\eta] = 1,92$  дл/г; 4 – ФУБ-Гл

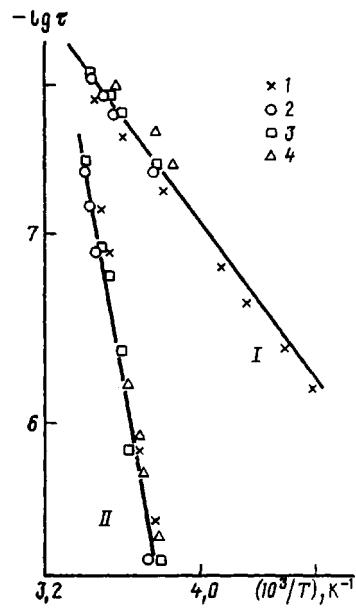


Рис. 2

ар, а также прозрачных сосудов Дьюара и внешней подсветки позволило вести визуальное наблюдение за макроскопическим состоянием растворов полимеров. В указанном температурном интервале растворы полимеров ФУБ сохраняли прозрачность. При расчете  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  проведен учет паразитного влияния индуктивности и проводимости подводящих электродов.

Параметры релаксации дипольной поляризации (время релаксации  $\tau$

и энергию активации  $\Delta U$ ) находили обычным способом, определяя температуру, при которой  $\varepsilon''$  достигает максимума.

На рис. 1 представлены характерные для ФУБ зависимости фактора диэлектрических потерь  $\varepsilon''$  от температуры. Видно, что имеются две области диэлектрического поглощения релаксационной природы, при переходе от одной частоты к другой максимум  $\varepsilon''$  смещается по температурной шкале.

Времена релаксации  $\tau$ , определенные из зависимостей  $\varepsilon'' - T$  в диапазоне частот  $10^3 - 10^7$  Гц, приведены на рис. 2, причем линейный характер зависимости  $\lg \tau - 1/T$  для обоих процессов позволил определить их энергии активации.

Процесс I релаксации дипольной поляризации, проявляющийся в области высоких частот и низких температур, характеризуется малыми значениями времен релаксации и энергии активации  $\sim 10$  нс при 293 К и  $\sim 28$  кДж/моль соответственно. Эти данные свидетельствуют о том, что рассматриваемый процесс протекает по локальному механизму [5]. Имеет место некоторое увеличение времен релаксации при переходе от ФУБ-Гл и ФУБ-10 к ФУБ-б, т. е. с уменьшением длины гибкой связки. Учитывая локальный характер рассматриваемого релаксационного процесса и чувствительность его времен релаксации к длине связки, можно полагать, что этот процесс обусловлен подвижностью полярных сложноэфирных групп, связывающих мезогенный фрагмент и гибкую связку.

Процесс II релаксации дипольной поляризации наблюдается в области более высоких температур и низких частот. Видно, что для всех трех полимеров ФУБ значения времен релаксации удовлетворяют единой линейной зависимости в координатах  $\lg \tau - 1/T$ . Параметры этого процесса заметно превосходят параметры локального процесса I. Время релаксации  $\tau$  составляет  $\sim 40$  нс при 293 К, а энергия активации достигает  $\sim 112$  кДж/моль.

Для получения дополнительной информации о природе процесса II была исследована диэлектрическая поляризация образцов полимера ФУБ-10 различной ММ (их характеристическая вязкость различалась в  $\sim 5$  раз: 0,42 и 1,92 Дл/г). Времена релаксации дипольной поляризации, определенные для этих образцов, удовлетворяют единой зависимости для процессов I и II.

Нечувствительность времен релаксации процесса II к изменению ММ полимера позволяет считать, что этот процесс не связан с движением макромолекулы как целого. Вероятно, этот крупномасштабный процесс обусловлен специфической подвижностью одинаковых для всех трех полимеров полярных мезогенных фрагментов, реализуемой в условиях их ориентационного взаимодействия на внутри- и межмолекулярном уровнях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скорогодов С. С. // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 161.
2. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
3. Вайсбергер А., Проскаузэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. С. 390.
4. Степанова Т. П., Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Носова Г. С., Котон М. М. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 11. С. 2925.
5. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. 278 с.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15.09.89