

УДК 541.64:532.77

© 1991 г. Л. Л. Бурштейн, С. В. Жуков, В. П. Малиновская,  
А. М. Коршун, С. С. Скороходов

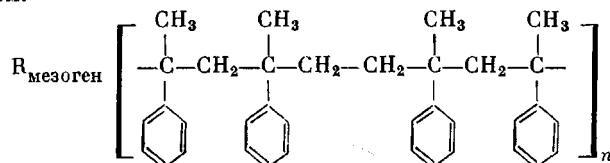
## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В РАСТВОРАХ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Проведено исследование релаксации дипольной поляризации в растворах линейных сегментированных полиэфиров. Обнаружено несколько локальных форм молекулярной подвижности, параметры которых зависят от химической структуры мезогенного фрагмента. Увеличение размеров мезогенного фрагмента приводит к изменению времени релаксации одного из релаксационных процессов. Кроме того, при введении кислорода в центральную часть наблюдается появление еще одного процесса.

Механизм образования ЖК-состояния в полимерах непосредственно связан с подвижностью мезогенных фрагментов полимерной цепи. При исследовании этого явления в настоящее время широко используется диэлектрический метод [1–3]. Изучение диэлектрической релаксации в растворах полимеров, где можно пренебречь межцепочным взаимодействием, позволяет рассматривать релаксационные процессы на молекулярном уровне. Это обстоятельство дает возможность установить взаимосвязь между химической структурой мезогенного фрагмента и характерными для него видами внутримолекулярной подвижности. Наиболее детальное исследование в этом направлении проводили для гребнеобразных полимеров с мезогенными группами в боковых цепях [4, 5]. В то же время из-за плохой растворимости линейных полиэфиров практически отсутствуют данные о молекулярной подвижности в растворах ЖК-полимеров с мезогенными фрагментами в основных цепях.

В настоящей работе приведены результаты исследования диэлектрической релаксации в растворах сегментированных сополиэфиров с мезогенными фрагментами в основной цепи. Синтез данных систем описан в работах [6, 7]. Развязкой между мезогенными группами во всех случаях является тетramer  $\alpha$ -метилстиrola, что улучшает растворимость этих сополиэфиров по сравнению с другими линейными ЖК-системами и позволяет провести диэлектрические исследования в неполярных растворителях.

Общая формула исследованных сополиэфиров может быть представлена следующим образом:



Из приведенных в таблице значений  $[\eta]$  видно, что все полимеры сравнительно низкомолекулярны. Кроме того, ЖК-свойства проявляются в сополиэфирах с большими размерами мезогенного фрагмента.

Диэлектрические измерения проведены в растворах полимеров в толуоле и в бензоле. Интервал температур, в котором проводили исследования, определялся свойствами растворителя (температурами кипения и замерзания). При измерении фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  растворов использовали прибор Е 4-7 и установку, описанную в работе [6]. Диапазон частот составлял 0,5–67 МГц.

На рис. 1 приведены зависимости  $\epsilon''$  от температуры для растворов ЗФ в толуоле и в бензоле (концентрация раствора 5,1%). Видно, что на

**Структурные формулы мезогенных фрагментов исследованных систем**

Обозначения	R <sub>мезоген</sub>	[η] (хлороформ, 20°), дл/г
3Ф		0,15
5Ф		0,31
4ФО		0,26
6ФО		0,18
4Ф		0,13

температурной зависимости фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  на частоте 67 МГц (кривая 2) наблюдается несколько областей  $\epsilon''_{\text{макс}}$ . При измерении на частотах 0,5–7 МГц хорошо проявляется один релаксационный процесс (низкие температуры), и имеет место значительная асимметрия кривых  $\epsilon''(t)$  в области высоких температур (кривая 1). Это свидетельствует о наложении релаксационных процессов при высоких температурах в более низком диапазоне частот. Из зависимости времени релаксации от температуры низкотемпературного процесса были определены энергия активации ( $U=39$  кДж/моль) и времена релаксации. Время релаксации данного процесса при 20° составляет  $\tau=2,2 \cdot 10^{-10}$  с. Это значение  $\tau$  мало по сравнению с  $\tau$  локальных процессов в растворах полимеров, которые составляют обычно  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  с. Следует, однако, учитывать то обстоятельство, что все исследованные полимеры имеют небольшие значения характеристической вязкости, т. е. малую ММ, и поэтому доля концевых полярных групп в данных полимерах велика. В связи с этим можно предположить, что наблюдаемый релаксационный процесс с малыми временами релаксации, не характерными для полимерных систем в растворе, связан с подвижностью концевых полярных групп. Однако однозначная интерпретация процесса может быть представлена при наличии дополнительных результатов исследования релаксационного поведения низкомолекулярных модельных систем.

В то же время релаксационные процессы, которые достаточно хорошо проявляются в области высоких температур и частот (рис. 1), по своим параметрам (времена релаксации  $\tau \sim 10^{-8}$  с) могут быть отнесены к процессам, характерным для внутримолекулярной локальной подвижности в растворах полимеров. Из результатов, представленных на рис. 1, видно, что в области высоких температур ( $>0^\circ$ ) на зависимости  $\epsilon''(t)$  растворов 3Ф в толуоле и в бензole наблюдается две области диэлектрического поглощения. Это свидетельствует о том, что в линейных сополиэфирах с данной структурой мезогенного фрагмента реализуется два вида локальной молекулярной подвижности.

Рассмотрим, как влияет изменение в структуре мезогенного фрагмента на релаксационное диэлектрическое поведение. В первую очередь интересно сопоставить результаты исследования двух сополиэфиров с различными размерами мезогенного фрагмента. На рис. 2 представлена зависимость  $\epsilon''(t)$  для сополиэфира 5Ф, у которого в мезогенном фрагменте име-

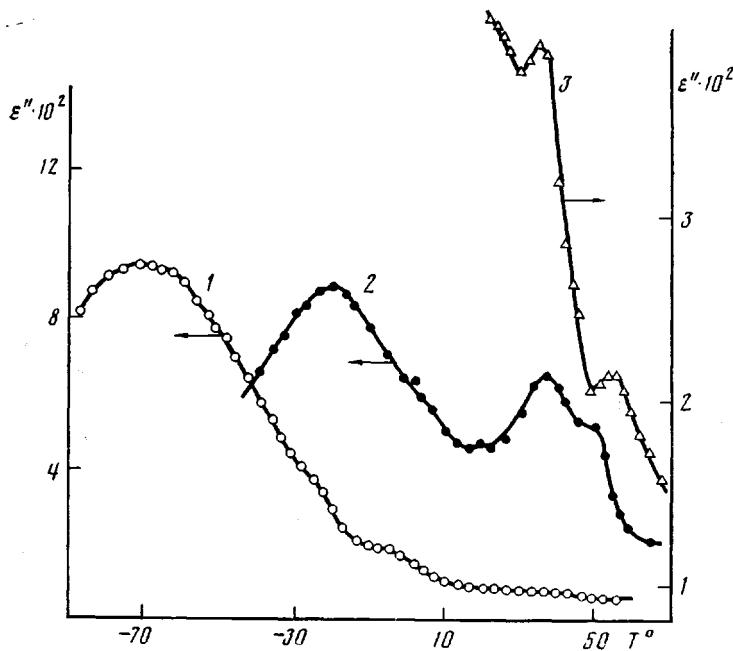


Рис. 1. Зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  от температуры в растворах 3Ф в толуоле (1, 2), в бензоле (3) при частоте 0,5 (1) и 67 МГц (2, 3)

ется пять фенильных радикалов по сравнению с тремя в сополиэфире 3Ф. Сополиэфир 5Ф не растворяется в толуоле и поэтому сопоставление данных для 3Ф и 5Ф проведено в бензоле. Из рисунка следует, что для сополиэфира 5Ф на частоте 67 МГц в высокотемпературной области характерны, как и для сополиэфира 3Ф, два релаксационных процесса. Локализация одного из них (более низкотемпературного) наблюдается примерно в той же области температур ( $\sim 40^\circ$ ), что и в 3Ф. В то же время второй процесс сдвигается в сторону более высоких температур, т. е. характеризуется большими  $\tau$ . Эти результаты указывают на то, что один из релаксационных процессов (с большими временами) зависит от размеров мезогенного фрагмента.

Модификация химического строения мезогенной части в сополиэфирах позволяет также рассмотреть влияние увеличения внутренней гибкости мезогенного фрагмента на молекулярную подвижность. Для этого необходимо сопоставить диэлектрическое релаксационное поведение в растворах сополиэфиров 4ФО и 3Ф. Химическая структура 4ФО отличается от 3Ф тем, что наряду с увеличением размера мезогенного фрагмента в центре его имеется кислород, повышающий внутримолекулярную лабильность. На рис. 3 представлена зависимость фактора диэлектрических потерь от температуры для растворов 4ФО (5,4%) и 3Ф (5,1%) в толуоле на частоте 67 МГц. Видно, что в области низких температур в растворе 4ФО наблюдается релаксационный процесс, по-видимому, той же природы, что и для сополиэфира 3Ф. Из зависимости времени релаксации от температуры определяли время релаксации и энергию активации этого процесса, которые составляют  $\tau_{20}=5,5 \cdot 10^{-11}$  с и  $U=37$  кДж/моль, т. е. в данном случае, как и в сополиэфире 3Ф, один из релаксационных процессов характеризуется очень малыми временами релаксации. Можно предположить, что механизм данного процесса связан с подвижностью концевых групп. Наиболее интересным является сопоставление релаксационного поведения растворов 3Ф и 4ФО в области высоких температур. Из рис. 3 видно, что для сополиэфира 4ФО при  $>0^\circ$  наблюдается не две (как в случае 3Ф), а три области диэлектрического поглощения, т. е. введение шарнирного кислорода в центр мезогенного фрагмента приводит к появлению дополнительного вида внутримолекулярной подвижности.

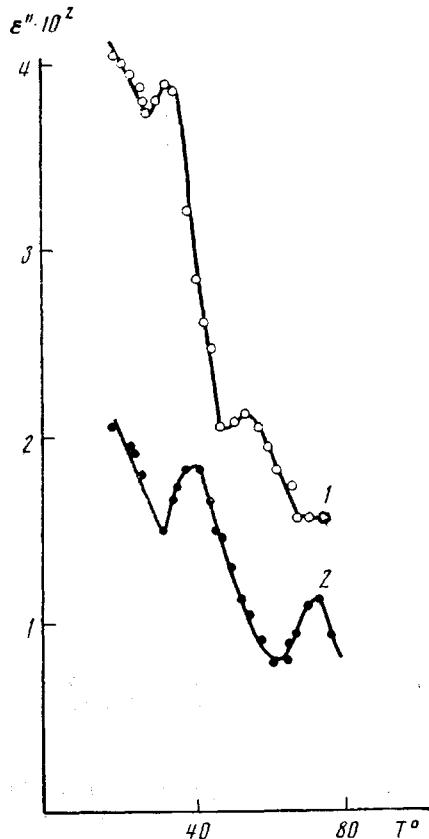


Рис. 2

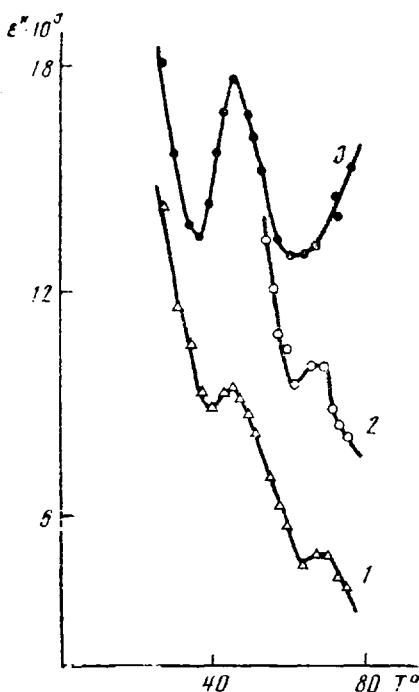


Рис. 4

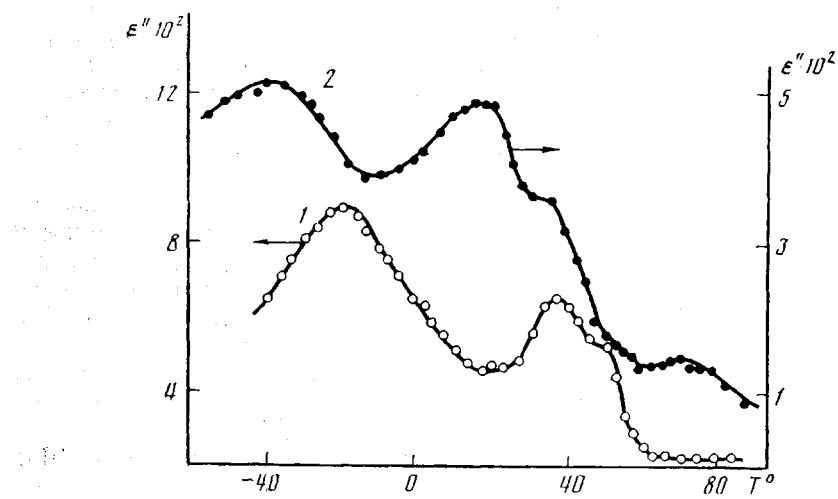


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $\epsilon''$  от температуры в растворах в бензоле при 67 МГц. 1 – 3Ф,  $w_2=4,6\%$ ; 2 – 5Ф,  $w_2=4,7\%$

Рис. 3. Зависимость  $\epsilon''$  от температуры в растворах в толуоле при 67 МГц. 1 – 3Ф,  $w_2=5,1\%$ ; 2 – 4ФО,  $w_2=5,4\%$

Рис. 4. Зависимость  $\epsilon''$  от температуры в растворах в бензоле при 67 МГц. 1 – 4ФО,  $w_2=4,8\%$ ; 2 – 4Ф,  $w_2=4,3\%$ ; 3 – 6ФО,  $w_2=3,9\%$

При рассмотрении диэлектрического поведения в растворах сополиэфиров ЗФ и 5Ф было высказано предположение, что самый высокотемпературный процесс зависит от общих размеров мезогенного фрагмента. Действительно, в сополиэфире 4ФО с большими размерами время релаксации этого процесса больше, чем в ЗФ. И в то же время в двух сополиэфирах 4ФО и 4Ф, в которых размеры мезогенных фрагментов примерно одинаковы, температурное положение указанных процессов совпадает. Это видно из рис. 4, где представлены зависимости  $\epsilon''(t)$  для растворов сополиэфиров 4ФО, 4Ф и 6ФО в бензole. Узкий температурный интервал исследования растворов сополиэфиров 4Ф и 6ФО определяется их растворимостью только в бензole и ухудшением растворимости при понижении температуры. Высокотемпературный процесс в сополиэфире 6ФО на частоте 67 МГц не реализуется, а наблюдается только рост  $\epsilon''$  в области до 72°. Можно предположить, что из-за больших размеров мезогенного фрагмента в 6ФО область максимальных значений  $\epsilon''$  этого процесса находится выше температуры кипения бензола. Это подтверждает высказанное ранее предположение о том, что увеличение размера мезогенного фрагмента в сополиэфирах приводит к повышению времени релаксации одного из процессов диэлектрической поляризации.

Таким образом, модификация химического строения мезогенного фрагмента, содержащего фенилбензоатные группы, позволила установить определенные черты в релаксационном поведении линейных сегментированных сополиэфиров в растворе. Для всех полимеров характерно несколько форм молекулярной подвижности. В зависимости от структуры мезогенного фрагмента в высокотемпературной области в растворах наблюдается несколько релаксационных процессов. Оценка  $t$  этих процессов свидетельствует о том, что наблюдаемые релаксационные процессы отражают локальную подвижность отдельных участков мезогенного фрагмента разных размеров. Введение шарнирного кислорода в его центральную часть способствует появлению дополнительной формы молекулярной подвижности. При исследовании диэлектрического поведения линейных термотропных полиэфиров с мезогенным фрагментом ЗФ и алкиленовыми связями [2] в блоке обнаружено также несколько релаксационных областей, которые связывались с локальной подвижностью сложноэфирных групп в различных частях мезогенного фрагмента.

В то же время проведенное изучение релаксации дипольной поляризации в растворах сегментированных полиэфиров показывает, что увеличение размеров мезогенного фрагмента приводит к повышению  $t$  одного из релаксационных процессов. Эти результаты позволяют предположить, что наблюдаемые в растворе релаксационные процессы отражают подвижность сложноэфирных групп в участках мезогенного фрагмента различной длины.

Подобное явление наблюдали и при изучении молекулярной подвижности в растворах гребнеобразных полимеров с фенилбензоатными фрагментами в боковых цепях [4]. Было показано, что в данных полимерах два процесса, протекающие по локальному механизму, связаны с подвижностью всего мезогенного фрагмента и отдельной его части. Это позволяет предположить, что локальные процессы молекулярной подвижности в растворах линейных и гребнеобразных полимеров с фенилбензоатными группами имеют одну и ту же природу. В то же время в разбавленных растворах линейных сополиэфиров данной структуры не обнаружено кооперативной формы молекулярной подвижности, которая характерна для гребнеобразных полимеров и обусловлена частичной внутримолекулярной агрегацией мезогенных групп боковых цепей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Attard G., Williams G., Gray G., Lacey D., Gemmel P. // Polymer. 1986. V. 27. № 2. P. 185.
2. Борисова Т. И., Никонорова Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 584.

3. Kremer F., Uallerien S., Zentel R., Kapitza H. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 10. P. 4040.
4. Борисова Т. И., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1754.
- 5 Борисова Т. И., Степанова Т. П., Малиновская В. П., Костромин С. Г., Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1503.
6. Коршун А. М., Асиноуская Д. Н., Скорокходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 831.
7. Skorokhodov S. S., Korhun A. M., Asinovskaya D. N. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1988. V. 155. P. 179.
8. Лобанов А. М., Платонов М. П. // Завод. лаб. 1966. Т. 32. № 4. С. 488.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11.06.90

L. L. Burshtein, S. V. Zhukov, V. P. Malinovskaya, A. M. Korshun,  
S. S. Skorokhodov

MOLECULAR MOBILITY IN SOLUTIONS OF SEGMENTED  
POLYESTERS

S u m m a r y

Relaxation of the dipole polarization in solutions of linear segmented polyesters has been studied. Several local forms of the molecular mobility having parameters dependent on the chemical structure of the mesogenic fragment are detected. An increase of the size of the mesogenic fragment results in the change of the relaxation time of one of the relaxational processes. After introducing of oxygen into the central part the appearance of one more process is observed.