

ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ

УДК 541.64:539.2

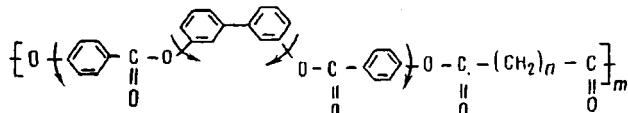
© 1992 г. С. Н. Окунева, А. Я. Волков, А. В. Теньковцев,
Т. И. Борисова, А. И. Григорьев, А. Ю. Билибин

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ
И МЕЗОМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭФИРОВ
С КОНФОРМАЦИОННО-ЛАБИЛЬНЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ
ГРУППАМИ И РАЗВЯЗКАМИ РАЗНОЙ ДЛИНЫ**

Исследована релаксация дипольной поляризации и проведен рентгенографический анализ структуры образцов термотропных линейных полиэфиров с конформационно-лабильным мезогенным фрагментом и линейными развязками разной длины. Установлено существование нескольких областей диэлектрической абсорбции, в том числе связанных с мезоморфными переходами. Определены типы и температурные интервалы существования мезофаз. При низких температурах не обнаружено существенного влияния длины развязки на локальную подвижность в пределах монозвена, однако отмечено различие в параметрах релаксации периферийных и центральных участков мезогенных фрагментов, включающих сложно-эфирные группы. Высказано предположение, что конформационная лабильность мезогенного фрагмента, приводящая к неоднородности кристаллической структуры, имеет следствием некоторые особенности мезоморфных свойств, в частности узкий температурный интервал существования мезофазы.

Мезогенные группы, обладающие конформационной лабильностью, отличаются тем, что их продольные оси представляют собой ломаную линию. Как следствие этого, можно ожидать проявления специфики в образовании и свойствах молекулярной упорядоченности, в частности кристаллической и(или) ЖК-структурой. Один из подходов к изучению такого рода особенностей связан с исследованием внутримолекулярной подвижности, которая, как известно, весьма чувствительна к структурным изменениям любого вида.

Цель настоящей работы — исследование внутримолекулярной подвижности в связи со структурообразованием в линейных полиэфирах, где конформационная лабильность мезогенного фрагмента была достигнута введением в него 3,3'-бифенильной группировки. Используя закалку и отжиг образцов, была сделана попытка изменить структурный порядок и в зависимости от этого изучить молекулярную подвижность в полиэфирах, структурная формула которых приведена ниже.



где $n = 6, 7, 8$ (П-6, П-7, П-8 соответственно).

Синтез этих соединений описан в работе [1]. Характеристическая вязкость составляла 0,74 и 0,72 дL/g для П-6 и П-8 соответственно и 0,7 и

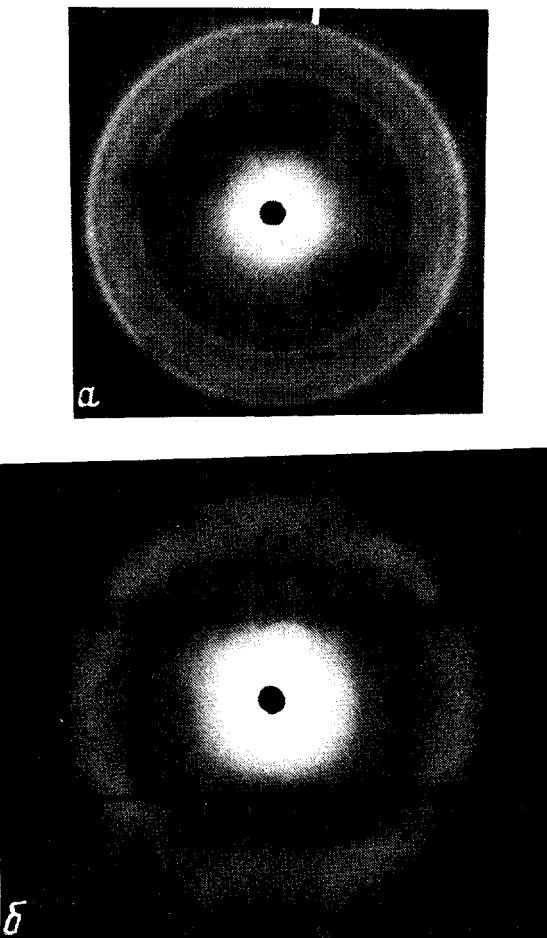


Рис. 1. Рентгенограммы отожженного образца П-8 (а) и образца П-7_{0,7} (б) при 20°

0,3 дл/г для двух образцов П-7 (П-7_{0,7} и П-7_{0,3}). В работе [1] приведены сведения о температурах существования мезофазы, полученные с помощью ДСК и оптической поляризационной микроскопии. Согласно этим данным, для рассматриваемого ряда полиэфиров наблюдается сильно выраженный эффект чёт-нечетности и потому более широкие интервалы существования мезофазы для полимеров с развязкой из четного числа групп CH_2 .

Внутримолекулярную подвижность изучали методом диэлектроспектроскопии в области $-170 \dots +180^\circ$. Использовали установки ТР-9701 и Е4-7. Образцами для диэлектрических измерений служили пленки толщиной 40—50 мкм, полученные прессованием при температурах выше перехода в изотропное состояние. Применили медленное охлаждение до комнатной температуры (отжиг) или быстрое (закалка), приводя максимально нагретый образец в контакт с жидким азотом. Использовали стеклянные герметичные ячейки, заполненные осущенным воздухом, снабженные прижимными электродами.

Структуру и ее изменения исследовали с помощью метода рентгеновского рассеяния, применяя $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) и Ni-фильтры. Использовали высоковольтный источник питания ВИП-50-60, рентгеновскую приставку ПРФ-1 и рентгеновскую камеру URK-3 с электропечью для плавления образцов.

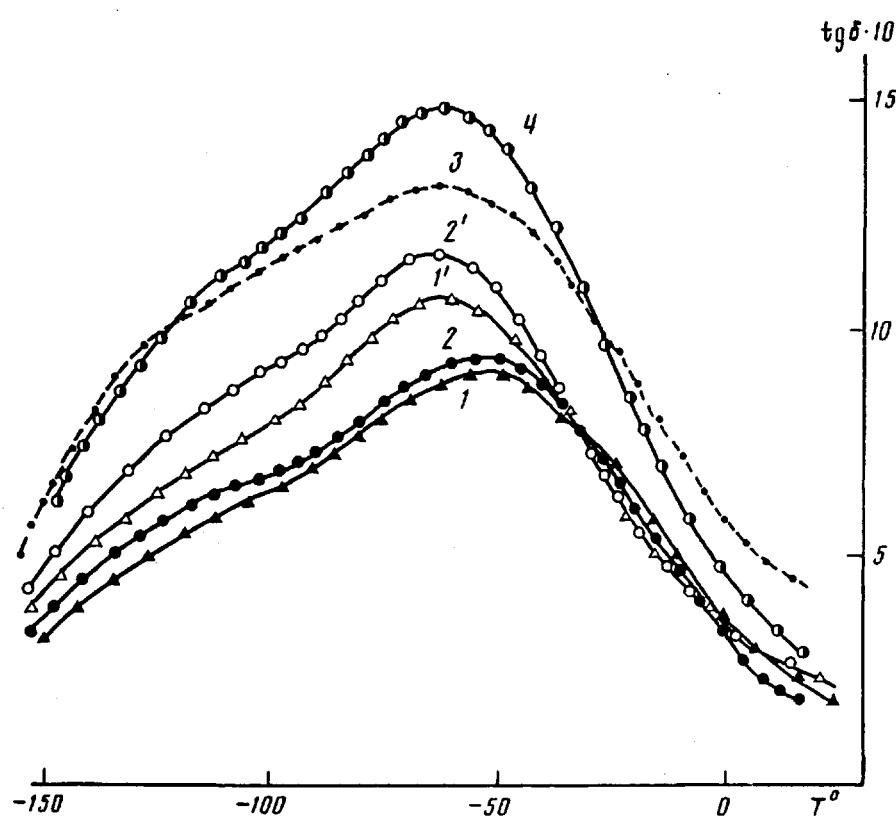


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ при частоте 1 кГц для отожженных образцов П-6 (1), П-8 (2), П-7_{0,3} (3), П-7_{0,7} (4) и закаленных образцов П-6 (1') и П-8 (2'). Область низких температур

Температуры переходов из ЖК-состояния в изотропное определяли с помощью нагревательного столика типа «Боэтиус».

Рентгенографический анализ показал, что образцы П-6 и П-8, полученные в режиме отжига, частично кристаллические. На рентгенограммах наблюдали рефлексы с межплоскостными расстояниями 5,4; 4,1; 3,8 и 3,1 Å (рис. 1, а). Для образца П-7_{0,7}, а также закаленных П-6 и П-8 наблюдали гало с межплоскостными расстояниями $d = 4,6$ Å, что характеризует жидкокристаллический характер молекулярной упаковки (рис. 1, б). В то же время яркая картина на поляризационном столике указывает на то, что образцы находятся в анизотропном состоянии. Совокупность полученных данных позволяет заключить, что как образец П-7_{0,7}, так и закаленные образцы П-6 и П-8 при комнатной температуре образуют мезоморфное состояние нематического типа. В процессе отжига эффект закалки исчезает, образцы П-6 и П-8 вновь кристаллизуются. При 123° на рентгенограмме образца П-8, полученного в режиме отжига, исчезают кристаллические рефлексы и появляется гало с $d = 4,7$ Å, образец переходит из частично кристаллического состояния в нематическое, а при 138° наступает изотропизация. Образец П-7_{0,3}, согласно результатам оптической поляризационной микроскопии, в изученном интервале температур является аморфным.

Для образца П-6 изменения структуры в процессе нагревания были исследованы ранее [2]. Рентгенограммы П-7_{0,7} при охлаждении ниже 0° или отжиге не изменяются.

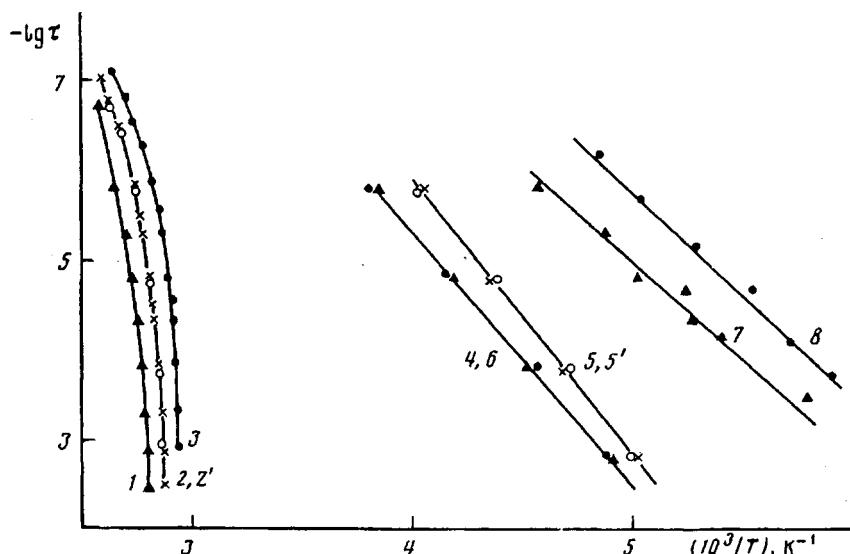


Рис. 3. Зависимость времени релаксации от температуры для образцов П-6 (1, 4, 7), П-8 (3, 6, 8), П-7_{0,7} (2, 5) и П-7_{0,3} (2', 5'). Кривые 1, 2, 2' и 3 относятся к α_1 -процессу

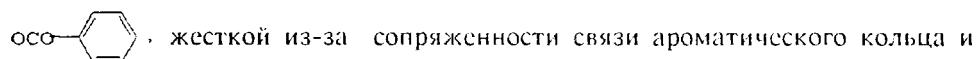
Исследование температурно-частотных зависимостей диэлектрических потерь для всех трех полиэфиров в интервале $-170 \dots +180^\circ$ выявило существование нескольких областей диэлектрической абсорбции. На рис. 2 приведены в качестве примера температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ полимеров П-6, П-7 и П-8, полученных в режиме медленного охлаждения, при температурах ниже комнатной. Кривые представляют собой две перекрывающиеся области поглощения, причем степень перекрывания и положение максимума $\operatorname{tg} \delta$ зависят от частоты приложенного поля. На рис. 3 представлены значения времен релаксации τ указанных процессов в зависимости от обратной температуры. По этой зависимости вычисляли значения энергии активации U .

Для образцов П-7 влияния ММ на величины τ и U не обнаружено. Из-за перекрывания областей абсорбции U достаточно надежно определена только для высокотемпературного процесса. Для образцов П-6 и П-8 она составляет 53, а для П-7_{0,3} и П-7_{0,7} 38 кДж/моль. Энергия активации второго, низкотемпературного, процесса составляет ~ 40 кДж/моль для П-6 и П-8. Из этого следует, что оба низкотемпературных процесса релаксации в каждом из полимеров являются локальными, обусловленными подвижностью кинетических единиц внутри мезогенного фрагмента, так как полярные группы, ориентация которых в электрическом поле служит источником дипольной релаксации, содержатся только в нем.

Для определения конкретной кинетической единицы, ответственной за каждый из низкотемпературных процессов, прежде всего следует рассмотреть возможности внутреннего вращения группировок, включающих полярные группы. Связи, допускающие внутреннее вращение полярных групп, отмечены стрелками в структурной формуле, приведенной выше.

Наиболее подвижной группировкой, с которой может быть связано появление пика диэлектрического поглощения при самых низких температурах, является $\text{OCO}(\text{CH}_2)_x$ — сложноэфирная группа на границе мезогенного фрагмента в совокупности с некоторым числом x групп CH_2 линейной связки.

Второй локальный процесс можно связать с вращением группировки



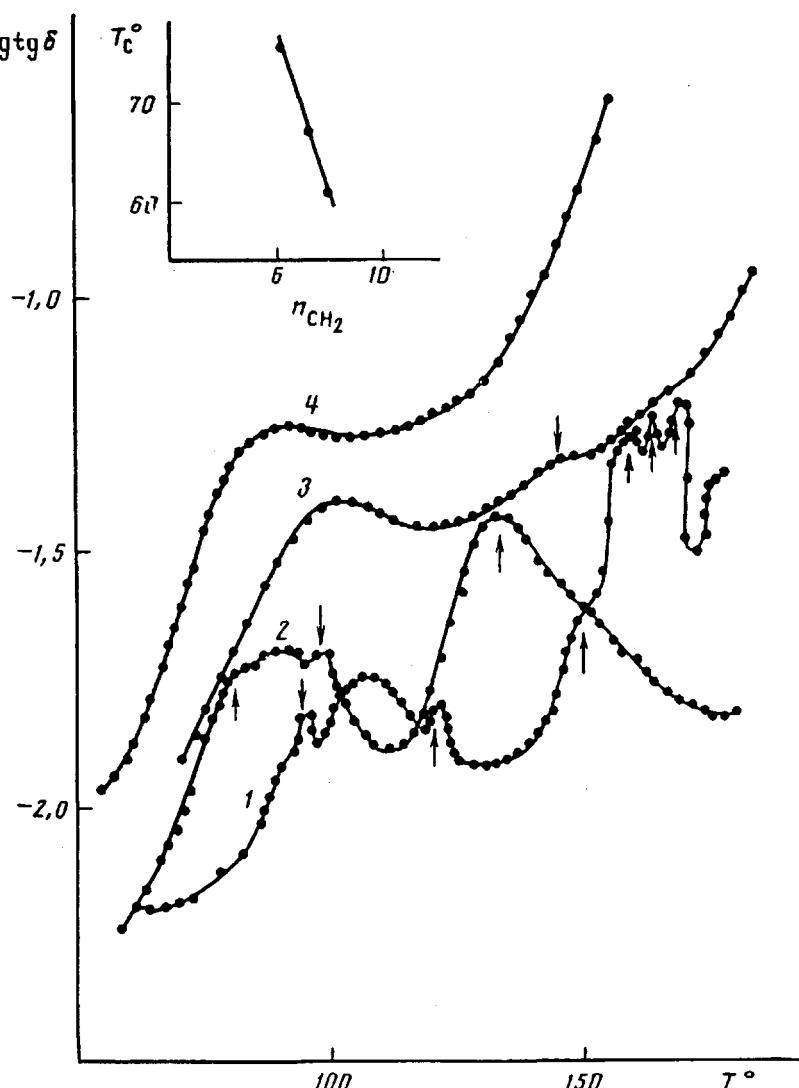


Рис. 4. Температурная зависимость $\lg \operatorname{tg} \delta$ для отожженных образцов П-6 (1), П-8 (2), П-70,7 (3) и П-70,3 (4) при частоте 100 кГц. Стрелками указаны переходы структурного типа. Показана также зависимость температуры стеклования T_g от количества CH_2 -групп в развязке

сложноэфирной группы. Возможно, что это движение обеспечивает также дополнительную свободу вращения уже подвижной периферийной группы ОСО. Это означает, что кинетическую единицу, соответствующую второму локальному процессу, составляют ароматическое кольцо с одной или двумя группами ОСО, присоединенными к нему.

Правильность предложенной интерпретации локальных диэлектрических переходов в рассматриваемых системах подтверждает совпадение времен релаксации процессов, связанных с движением аналогичных кинетических элементов в полимерах, где мезогенные группы также представляют собой сочетание ароматических ядер и сложноэфирных групп [3—5].

Сравнение характеристик локальных процессов в образцах П-6, П-7 и П-8 указывает на три их особенности: существенно более сильную зависимость времен релаксации от n_{CH_2} для движения кинетической единицы, примыкающей к развязке, чем для второй, содержащей ароматическое ядро

Релаксационные переходы в отожженных образцах П-6, П-7 и П-8

Образец	T°	U , кДж/моль	T°	U , кДж/моль
	локальные процессы, β'/β''		стеклование, α_1	
П-6	-105/-134	53/40	76	500
П-7 _{0,3}	-105/-154	38/40	68	420
П-7 _{0,7}	-105/-154	38/40	68	420
П-8	-105/-139	53/40	62	525

Примечание. Значения T° определены экстраполяцией прямых, приведенных на рис. 3, к $\lg \tau = 0$.

на периферии мезогена (рис. 3); температурное положение, а следовательно, и времена релаксации локальных процессов в образце П-7 ниже, чем в образцах П-6 и П-8; интенсивность пиков абсорбции, совпадающая для образцов П-6 и П-8, значительно выше для П-7_{0,7}, и еще более высока для П-7_{0,3} (рис. 2).

Первое, по-видимому, указывает на кинетические механизмы влияния связки на способность мезогенных групп реализовать ЖК-порядок. Второе и третье следует связать с различиями в структуре: в интервале низких температур образцы П-6 и П-8 являются частично кристаллическими системами, а П-7_{0,3} — аморфной; П-7_{0,7} в данных условиях образует мезоморфную структуру. Заключение о связи интенсивности локальных процессов со степенью структурного порядка согласуется с результатами, полученными для закаленных образцов П-6 и П-8. На рис. 2 приведены соответствующие кривые; видно, что исчезновение кристаллической структуры и приобретенная при закалке мезоморфность повышают интенсивность обоих процессов. Следовательно, кристаллический порядок тормозит локальное вращение в мезогенных фрагментах или оно имеет место только в аморфных областях полимера.

Рассмотрим далее диэлектрические потери образцов П-6, П-7 и П-8 при температурах выше комнатной (рис. 4). Наименее сложный характер имеют температурно-частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ обоих образцов полиэфира П-7, для которого в данных условиях наблюдается одна четко выраженная область дипольной релаксации α_1 . Энергия активации этого процесса составляет 420 кДж/моль, но зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от $1/T$ (рис. 3) искривляется при высоких температурах. Влияние молекулярной массы П-7 на τ и U_{α_1} -процесса отсутствует.

Большие значения энергии активации и искривление аррениусовской зависимости указывает на кооперативный характер α_1 -процесса. Можно полагать, что этот процесс сопровождает стеклование или имеет место при температурах, несколько выше T_c . Во всяком случае он развивается на фоне сегментальной подвижности цепей в условиях, когда взаимодействия мезогенных фрагментов вносят дополнительные ограничения в подвижность сегментов.

При 120—160° форма кривой поглощения для образца П-7_{0,7} свидетельствует о присутствии нескольких перекрывающихся областей, которые, вероятно, связаны с проявлением мезоморфных свойств.

Кристаллические полиэфиры П-6 и П-8 обнаруживают сходные с П-7 закономерности диэлектрического поведения. По аналогии с образцом П-7 для каждого из них можно выделить α_1 -процессы, времена релаксации которых также представлены на рис. 3; вычисленная энергия активации оказалась несколько большей, чем в случае П-7 (500 и 525 кДж/моль соответственно). Температура перехода, найденная как пересечение оси

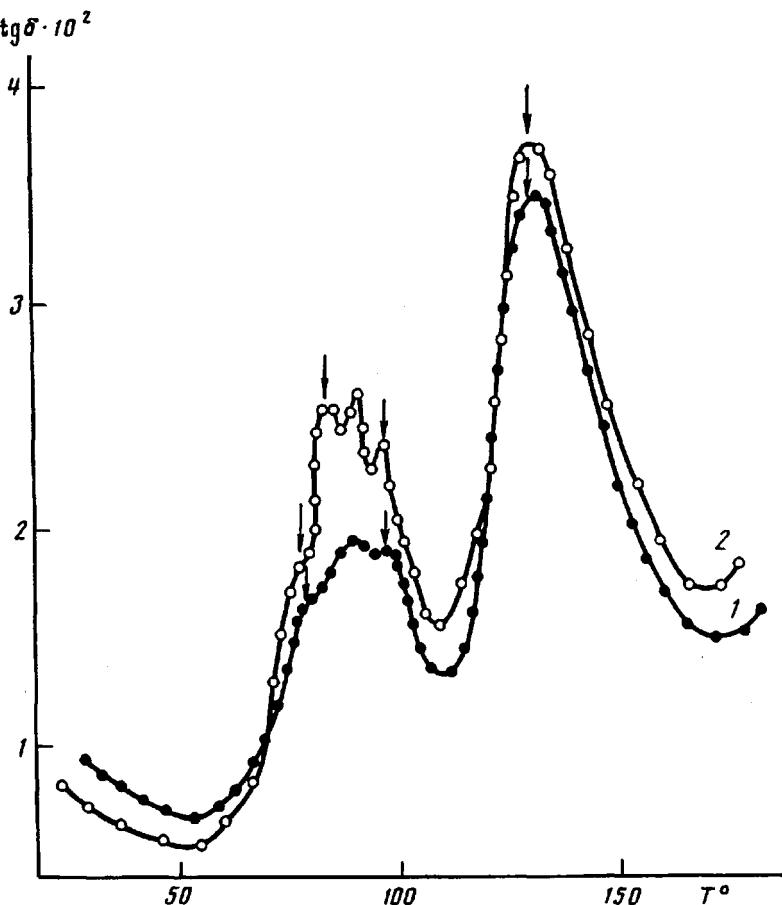


Рис. 5. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ при частоте 100 кГц образцов П-8, полученных в режиме отжига (1) и закалки (2). Стрелками указаны переходы структурного типа

абсцисс зависимости $\lg \tau$ от $1/T$ при $\lg \tau = 0$, линейно зависит от n_{CH_2} (рис. 4, б). Интенсивность рассматриваемых процессов в частично кристаллических полиэфирах П-6 и П-8 в ~ 2 раза ниже, чем в П-7, следовательно, вклад в данный переход вносит дипольная поляризация в некристаллической части полимера.

Результаты исследования диэлектрического поведения полиэфира П-6 показали, что в области температур выше только что рассмотренного перехода наблюдается ряд частично перекрывающихся областей диэлектрической абсорбции, пики которых не зависят от частоты приложенного поля (95, 120, 150, 160, 165 и 170°). Появление таких не зависящих от частоты областей абсорбции обусловлено внутримолекулярной подвижностью и релаксационными процессами, за счет которых и осуществляется перестройка структуры. При этом пик практически точно совпадает с температурой структурного перехода, фиксируемой независимыми методами, так как изменение структуры влечет за собой изменение времен релаксации соответствующих кинетических элементов и диэлектрическое поглощение должно при этом резко снизиться.

Рентгеноструктурный анализ облегчает интерпретацию наблюдавшихся структурных переходов. В работе [2] было установлено, что в полиэфире П-6 при 95, 120 и 150° происходят изменения в кристаллической фазе и

ее плавление. Переход в нематическое состояние происходит при 160° , а в изотропное — при 170° .

Хорошо воспроизводимый пик диэлектрических потерь при 165° указывает на существование перехода в мезоморфном состоянии.

Аналогичные по происхождению, но смещенные к более низким температурам диэлектрические переходы наблюдали и для образца П-8. Переход при 132° свидетельствует об изотропизации, пики при 80 и 97° следует связать с изменениями в кристаллических областях.

Данные о температурах диэлектрических релаксационных переходов в рассматриваемых образцах сведены в таблицу.

Влияние закалки на диэлектрические переходы выше области стеклования показано на рис. 5 для полиэфира П-8. Измерения проводили при нагревании образца от комнатной температуры. Видно, что при 70 — 110° значения $\operatorname{tg} \delta$ в области α_1 -процесса и переходов, связанных с изменениями в кристаллической фазе, более высоки. Причина этого тривиальна — увеличение доли аморфной фазы и обусловленное этим повышение интенсивности пика поглощения α_1 -процесса. Что касается области потерь при переходе в изотропное состояние, каких-либо изменений под действием закалки не обнаружено. Следовательно, мезоморфная фаза в результате закалки изменений не претерпела.

Отличительной чертой образцов П-6 и П-8 является относительно узкий интервал существования ЖК-фазы. Утверждать, что это непосредственно связано с конформационной лабильностью мезогенной группы, оснований нет. Однако следует учесть, что некристаллизующийся полиэфир П-7_{0,7}, с тем же мезогеном пребывает в мезоморфном состоянии в диапазоне от самых низких температур до 150 — 160° (четко выраженного перехода в изотропное состояние доступными прямыми структурными методами не обнаружено).

Как уже отмечалось, образцы П-6 и П-8 при закалке легко уменьшают степень кристалличности, сохраняя прежние температуры перехода в изотроп. Следовательно, узкий температурный интервал существования мезофазы скорее следует объяснить особенностями поведения кристаллической структуры, которая претерпевает некоторые изменения при нагревании, но плавится при достаточно высоких температурах. Возможно, что именно свойства кристаллической структуры обусловлены конформационной лабильностью мезогенного фрагмента и присутствием конформеров 3,3'- и 3,5'-бифенильной группы, создающих неоднородность в кристаллической упаковке.

Авторы выражают благодарность А. В. Пуркиной за участие в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bilibin A. Yu., Tepkovtsev A. V., Piraner O. N.//Makromol. Chem. 1989. V. 190. S. 3013.
2. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я., Сидорович А. В., Теньковцев А. В., Билибин А. Ю.//Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 728.
3. Никонорова Н. А., Малиновская В. П., Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Коршун А. М., Скороходов С. С.//Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 549.
4. Борисова Т. И., Никонорова Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С.//Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 584.
5. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Краснер Л. В., Константинов И. И., Америк Ю. Б.//Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2122.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
10.12.91

S. N. Okuneva, A. Ya. Volkov, A. V. Ten'kovtsev,
T. I. Borisova, A. I. Grigor'ev, A. Yu. Bilibin

INTRAMOLECULAR MOBILITY AND MESOMORPHIC STATE
OF LINEAR POLYESTERS WITH CONFORMATION-LABILE
MESOGENIC GROUPS AND SPACERS OF VARIOUS LENGTH

Summary

Relaxation of dipole polarization has been studied and the structure of thermotropic linear polyesters with conformation-labile mesogenic fragment and linear spacers of various length has been analysed by X-ray method. The existence of several regions of dielectrical absorption is shown, in particular related with mesomorphic transitions. Types and temperature ranges of existence of mesophases are determined. For low temperatures none essential effect of the spacer length on local mobility in the monounit limits is observed, but relaxation parameters of distant and central parts of mesogenic fragments having ester groups are different. The conformation lability of the mesogenic fragment resulting in the heterogeneity of the crystalline structure is assumed to result also in some features of mesomorphic properties, in particular the narrow temperature range of existence of the mesophase.