

УДК 541.64.537.226

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЛИНЕЙНЫХ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРАХ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ МЕЗОГЕННОГО ФРАГМЕНТА

© 1993 г. С. В. Жуков, В. П. Малиновская,  
Л. Л. Бурштейн, А. М. Коршун, С. С. Скороходов

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 21.04.92 г.

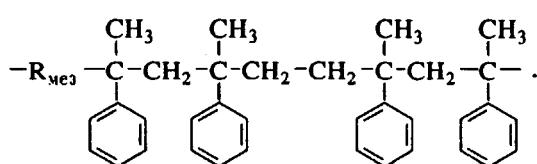
Проведено исследование релаксации дипольной поляризации в блоке в линейных сегментированных полиэфирах. Обнаружено несколько форм молекулярной подвижности, параметры которых зависят от химической структуры мезогенного фрагмента. Установлено, что наличие сильного межмолекулярного взаимодействия в блоке не приводит к принципиальному изменению механизма локальной подвижности, реализуемого в изолированной макромолекуле в растворе.

Исследование молекулярной подвижности изолированных макромолекул в растворе и изучение аналогичных явлений в блоке дает возможность оценить влияние межцепного взаимодействия на динамику полимерных цепей.

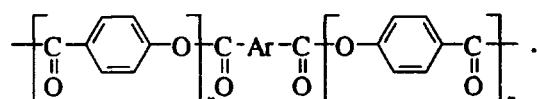
Синтез сегментированных полиэфиров, в макромолекулах которых развязкой между мезогенными фрагментами является тетramer  $\alpha$ -метилстирола, позволил получить растворимые линейные полимеры [1, 2] и провести исследование данных систем в разбавленных растворах диэлектрическим методом [3]. Было установлено, что в условиях ослабленного межцепного взаимодействия в растворах сегментированных полиэфиров наблюдается несколько форм локального движения, которое определяется структурой мезогенного фрагмента.

В настоящей работе с целью изучения влияния межмолекулярного взаимодействия на кинетические свойства мезогенного фрагмента было проведено исследование релаксации дипольной поляризации тех же систем в блоке.

Общая формула исследованных полиэфиров такова:



$\text{R}_{\text{Mez}}$  соответствовали общей формуле



Ниже приведены значения  $\text{Ar}$ ,  $n$  и обозначения полиэфиров:  $n\text{-C}_6\text{H}_4$ , 1 (3Ф),  $n\text{-C}_6\text{H}_4$ , 2 (5Ф),  $n\text{-C}_6\text{H}_4$ , 3 (7Ф);  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4-n$ , 1 (4Ф-О);  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4-n$ , 1 (4Ф).

По данным поляризационной микроскопии в интервале 200 - 285°C полиэфир 7Ф находится в ЖК-состоянии [2]. Остальные полиэфиры ЖК-свойствами не обладали.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь исследовали в диапазоне температур -150 ... +250°C и частот  $10^2$  -  $10^3$  Гц на приборах ТР-9701 и ВМ-560. Образцы готовили в виде таблеток толщиной ~50 мкм путем прессования при 180 - 220°C. Использовали прижимные электроды с диаметром 20 мм. Измерения при температурах ниже 20°C проводили в вакуумированных колбах при давлении 1.33 Па. Параметры релаксации (время релаксации  $\tau$  и энергия активации  $U$ ) находили обычным способом [4].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость диэлектрических потерь от темпера-

туры для полиэфира 4Ф-О с характеристической вязкостью  $[\eta] = 0.13 \text{ дл/г}$ . Аналогичные температурно-частотные зависимости диэлектрических потерь были получены для всех исследованных полиэфиров. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что для всех исследованных полиэфиров наблюдается несколько областей релаксации дипольной поляризации. В области температур ниже  $80^\circ\text{C}$  характер температурно-частотных зависимостей диэлектрических потерь свидетельствует о существовании двух процессов релаксации дипольной поляризации (рис. 1а). Один из них (при более высоких температурах или  $\beta'$ -процесс) проявляется достаточно четко, что позволяет определить его параметры. Хорошо заметная, особенно в частоте 100 Гц, асимметрия максимума диэлектрических потерь указывает на существование в области  $130\dots 80^\circ$  еще одного процесса ( $\beta''$ -процесс), параметры которого из представленных зависимостей надежно определить невозможно. При температурах выше  $100^\circ\text{C}$  реализуется  $\alpha$ -процесс, который наблюдается на всех частотах (рис. 1б).

На рис. 2 приведены зависимости логарифма времени релаксации от обратной температуры для  $\alpha$ - и  $\beta'$ -процессов образца 4Ф-О с  $[\eta] = 0.13 \text{ дл/г}$ . Как видно из рис. 2, зависимость  $\lg \tau - 1/T$  для  $\alpha$ -процесса (кривая 1) в области более высоких температур является криволинейной. Энергия активации, определенная из наклона нижней части кривой 1, имеет значение  $\sim 370 \text{ кДж/моль}$ . Это свидетельствует о том, что данный процесс отражает подвижность дипольно-сегментального типа, реализуемую выше температуры стеклования  $T_c$ . Экстраполяция указанной зависимости к  $\lg \tau = -0.8$  (частота электрического поля 1 Гц) дает значение  $T_c$  исследуемого образца.  $\beta'$ -Процесс (кривая 2) имеет энергию активации  $\sim 53 \text{ кДж/моль}$  и  $\tau = 6 \times 10^{-7} \text{ с}$  (при  $20^\circ\text{C}$ ). Данные параметры характерны для процессов релаксации дипольной поляризации локального типа [5].

Следует отметить, что исследованные полиэфиры являются относительно низкомолекулярными соединениями с  $[\eta]$  от 0.13 до 0.33 дл/г. В связи с этим при анализе молекулярной подвижности в данных системах необходимо установить, зависят ли параметры релаксации дипольной поляризации от молекулярной массы. На рис. 2 также представлены зависимости  $\lg \tau - 1/T$  для  $\alpha$  и  $\beta'$ -процессов (кривые 3 и 4) полиэфира 4Ф-О с  $[\eta] = 0.26 \text{ дл/г}$ . Видно, что параметры  $\alpha$ -процесса зависят от характеристической вязкости. Температуры стеклования, определенные диэлектрическим методом, для образцов полиэфира 4Ф-О с

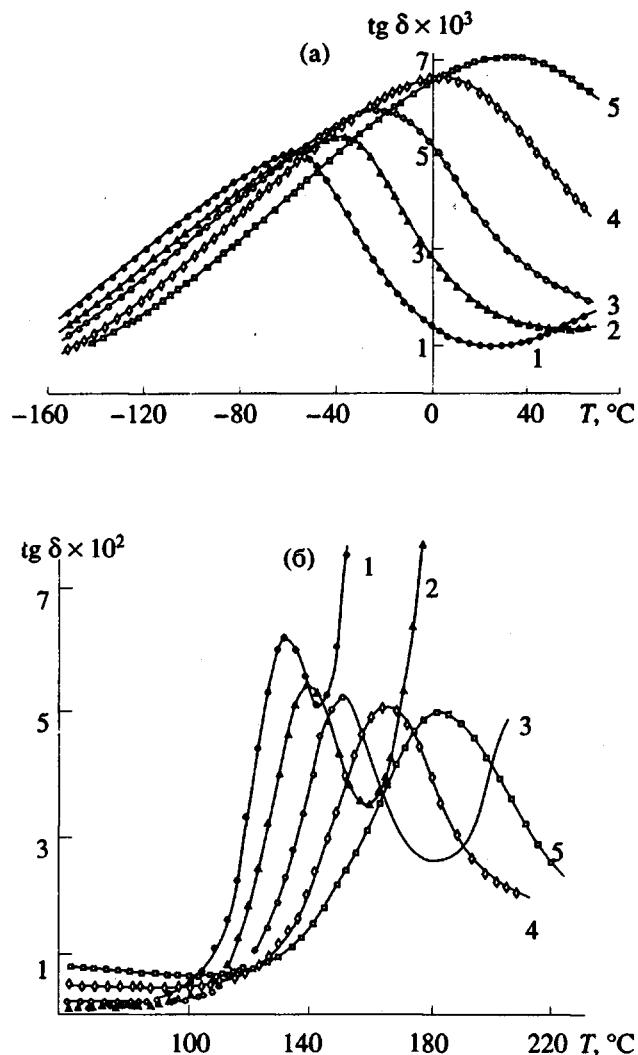


Рис. 1. Температурная зависимость  $\tg \delta$  для полиэфира 4Ф-О с  $[\eta] = 0.13 \text{ дл/г}$  при частоте  $10^2$  (1),  $10^3$  (2),  $10^4$  (3),  $10^5$  (4) и  $10^6$  Гц (5) в области  $-160\dots +80^\circ\text{C}$  (а) и  $60\dots 220^\circ\text{C}$  (б).

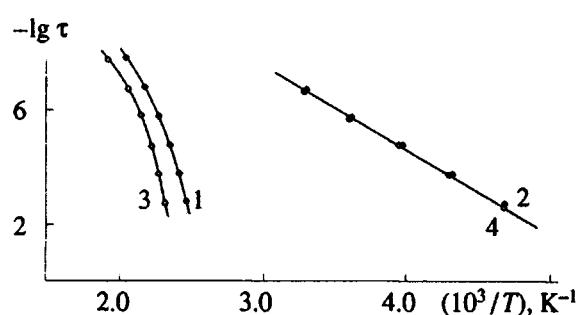


Рис. 2. Зависимость логарифма времени релаксации  $\tau$  от обратной температуры для  $\alpha$  (1, 3) и  $\beta'$  (2, 4) процессов в полиэфире 4Ф-О с  $[\eta] = 0.13$  (1, 2) и  $0.26 \text{ дл/г}$  (3, 4).

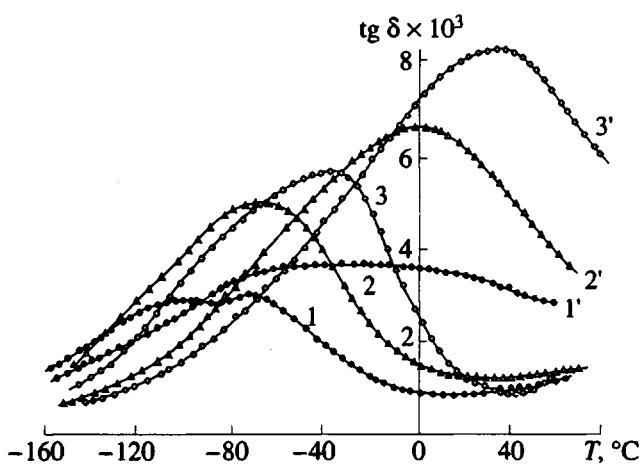


Рис. 3. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  для образцов 3Ф (1, 1'), 5Ф (2, 2'), 7Ф (3, 3') при частоте  $10^2 \text{ Гц}$  (1 - 3) и  $10^5 \text{ Гц}$  (1' - 3').

$[\eta] = 0.13$  и  $0.26 \text{ дл/г}$  составляют  $120$  и  $145^\circ\text{C}$  соответственно. Такая зависимость  $T_c$  и параметров сегментальной подвижности от молекулярной массы характерна для олигомерных систем.

В то же время, как видно из рис. 2, зависимости  $\lg \tau - 1/T$  для  $\beta'_{[\eta]=0.13}$  и  $\beta'_{[\eta]=0.26}$  совпадают, т.е. в отличие от дипольно-сегментального процесса время релаксации и энергия активации локальных процессов не зависят от молекулярной массы. Это обстоятельство позволяет провести сопоставление процессов локальной подвижности в исследованных полиэфирах независимо от их молекулярной массы.

Рассмотрим влияние структуры мезогенного фрагмента на параметры локальной молекулярной подвижности. На рис. 3 приведены зависимости диэлектрических потерь от температуры для трех сополиэфиров, отличающихся размерами мезогенного фрагмента. Видно, что для образца 3Ф на частоте  $100 \text{ Гц}$  (кривая 1) обнаружено две области релаксации дипольной поляризации: температуры максимумов диэлектрических потерь  $-110$  и  $-65^\circ\text{C}$  соответственно. При повышении частоты электрического поля происходит слияние двух областей релаксации в единую область диэлектрического поглощения, и на частоте  $100 \text{ кГц}$  (кривая 1') имеется один пик диэлектрических потерь. Для полиэфиров 5Ф и 7Ф (кривые 2 и 2', и 3 и 3') наблюдалась подобные тенденции.

На рис. 4 представлены зависимости  $\lg \tau - 1/T$  для  $\beta'$  и процессов образцов 3Ф и 7Ф – кривые 1 и 2 соответственно (5Ф не рассматривали ввиду невозможности разделения  $\beta'$ - и  $\beta''$ -процессов в используемом частотном диапазоне). Видно, что увеличение размеров мезогенного фрагмента сопровождается возрастанием времени релаксации рассматриваемого процесса. Так, при  $-30^\circ\text{C}$  для 3Ф  $\tau = 3.2 \times 10^{-5} \text{ с}$ , а для 7Ф  $\tau = 4.5 \times 10^{-4} \text{ с}$ , т.е. времена релаксации различаются в  $\sim 10$  раз. Энергии активации дипольной поляризации, определенные из наклона зависимостей  $\lg \tau - 1/T$ , для  $\beta'$ -процессов образцов 3Ф и 7Ф составляют 50 и 55 кДж/моль соответственно. Данные значения  $\tau$  и  $U$  характерны для процессов релаксации дипольной поляризации локального типа. Таким образом, изменение длины мезогена от 3Ф до 7Ф сопровождается увеличением времени релаксации  $\beta'$ -процесса на  $\sim 1$  порядок, при этом энергия активации возрастает незначительно.

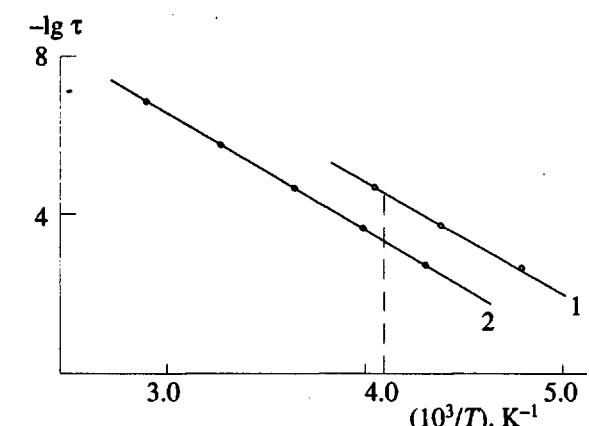


Рис. 4. Зависимость логарифма времени релаксации  $\tau$  от обратной температуры для  $\beta'$ -процессов в полиэфирах 3Ф (1) и 7Ф (2).

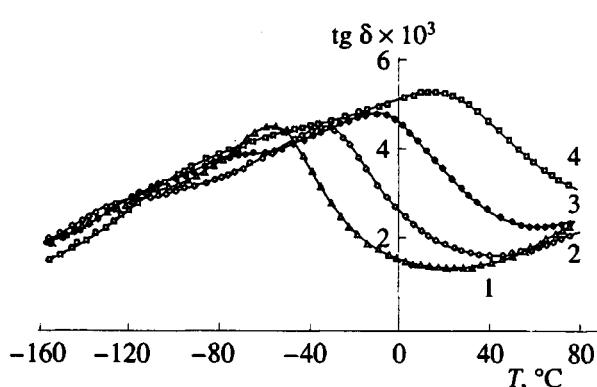


Рис. 5. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  для образца 4Ф с  $[\eta] = 0.13 \text{ дл/г}$  при частоте  $10^2$  (1),  $10^3$  (2),  $10^4$  (3) и  $10^5 \text{ Гц}$  (4).

Ранее [3] при исследовании диэлектрической поляризации в растворах полимеров было показано, что в сополиэфирах 3Ф и 5Ф (7Ф в растворе не изучали из-за плохой растворимости в неполярных растворителях) наблюдалось два локаль-

ных процесса релаксации дипольной поляризации. Увеличение размеров мезогенного фрагмента при переходе от 3Ф к 5Ф также сопровождалось увеличением времени релаксации одного из релаксационных процессов с большим  $\tau$ . Это свидетельствует о том, что в растворе и в блоке наблюдаются общие закономерности, характерные для сополиэфиров с мезогенными фрагментами различных размеров и механизм локальных релаксационных процессов в блоке определяется факторами, зависящими от внутримолекулярного взаимодействия, т.е. в первую очередь от структуры мезогенного фрагмента. Усиление межцепного взаимодействия проявляется в увеличении времени релаксации локальных процессов, наблюдавшихся в блоке. Так, для полиэфира 3Ф время релаксации наиболее заторможенного локального процесса в растворе составляет при  $55^{\circ}\text{C}$   $\tau = 2.4 \times 10^{-9}$  с, а в блоке  $\tau = 3.9 \times 10^{-8}$  с.

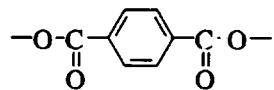
Рассмотрим влияние внутренней гибкости мезогенного звена на молекулярную подвижность. Для этого необходимо сопоставить диэлектрическое релаксационное поведение полиэфиров 4Ф и 4Ф-О. Химическая структура 4Ф отличается от 4Ф-О тем, что в 4Ф исключен шарнирный кислород, несомненно, повышающий внутреннюю гибкость мезогенной части.

На рис. 5 представлены зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры на различных частотах для полиэфира 4Ф с  $[\eta] = 0.13$  дL/г. Видно, что для 4Ф также как и для 4Ф-О в области температур  $-160 \dots +80^{\circ}\text{C}$  наблюдаются две области релаксации дипольной поляризации. Параметры  $\beta''$ -процесса из представленных зависимостей надежно определить невозможно, а  $\beta'$ -процесс имеет  $U = 55$  кДж/моль и  $\tau = 10^{-6}$  с (при  $20^{\circ}\text{C}$ ). Для сравнения в 4Ф-О  $\beta'$ -процесс имеет  $U = 53$  кДж/моль и  $\tau = 6 \times 10^{-7}$  с (при  $20^{\circ}\text{C}$ ). Следовательно, исключение шарнирного кислорода не приводит к существенному изменению параметров  $\beta'$ -процесса. Совпадение параметров локальных процессов с наибольшим  $\tau$  для образцов 4Ф-О и 4Ф наблюдалось и в растворе [3], что подтверждает высказанное ранее предположение о сохранении в блоке механизма локальной подвижности, реализуемого в растворе.

Известно, что наличие нескольких локальных процессов в линейных полиэфирах определяется тем, что в мезогенном фрагменте имеется несколько полярных групп, условия движения которых зависят от структуры соседних участков цепи [4].

В наиболее простом по структуре сополиэфире 3Ф следует выделить центральную полярную

группу



и полярные участки, непосредственно примыкающие к развязке. Можно предположить, что условия внутреннего вращения этих групп различны, и локальная подвижность участков, расположенных около развязки, будет более заторможена, чем у центральной группы. При удлинении мезогенного фрагмента могут возрастать размеры кинетического звена, непосредственно соединенного с развязкой, что приводит к увеличению времени релаксации этого процесса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование молекулярной подвижности в растворе и в блоке показало, что для макромолекул сегментированных полиэфиров характерно многообразие форм внутримолекулярной подвижности, параметры которых зависят от структуры мезогенного фрагмента. Наличие сильного межцепного взаимодействия, характерного для блока, не приводит к принципиальному изменению механизма локальной подвижности, реализуемого в растворе, т.е. локальные процессы в блоке определяются в значительной степени химической структурой самого мезогенного фрагмента. При этом возрастание  $\tau$  локальных процессов при переходе от раствора к блоку составляет  $\sim 1$  порядок.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skorokhodov S.S., Korshun A. M., Asinovskaya D.N. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988. V. 155. P. 179.
2. Коршун А.М., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 831.
3. Бурштейн Л.Л., Жуков С.В., Малиновская В.П., Коршун А.М., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33 № 4. С. 825.
4. Борисова Т.И., Никонорова Н.А., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 584.
5. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. С. 153.

# Dielectric Relaxation in Linear Segmented Polyesters with Different-Structured Mesogenic Fragments

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

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi Prospekt 31,  
St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract** – Dipole polarization relaxation in the bulk of linear segmented polyesters was examined. Various types of molecular mobility were discovered, the parameters of which were dependent on the chemical structure of the mesogenic fragment. Strong intermolecular interaction in the bulk polymer did not alter the mechanism of local mobility established for an isolated macromolecule in solution.