

УДК 541.64:539.199

МЕХАНИЗМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СИЛАРЕНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

© 1993 г. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. П. Малиновская, С. В. Жуков,
Д. Н. Асиновская, С. С. Скороходов

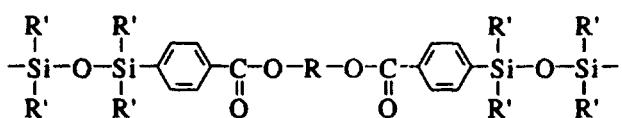
*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 08.02.93 г.

Проведено исследование диэлектрической релаксации в растворах ароматических полиэфиров, содержащих силареновые фрагменты. Показано, что для этих полимеров в растворе характерно наличие трех областей диэлектрического поглощения, отражающих три вида молекуллярной подвижности. Анализ процессов релаксации дипольной поляризации показывает, что изолированная макромолекула ароматических полиэфиров, содержащих силареновые фрагменты, характеризуется сравнительно высокой внутримолекуллярной лабильностью. При этом в растворах этих полимеров отсутствуют ассоциативные явления, характерные для растворов ЖК-полимеров.

Известно, что полисиларены – полимеры, содержащие группировки $-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-$, по комплексу свойств перспективны для получения материалов для космической техники, термостойких эластомеров, мембран и других назначений [1 - 3]. Ранее [4] был предпринят синтез силаренов, содержащих типичные мезогенные сложноэфирные ароматические фрагменты. Предполагали, что химическое строение таких полиэфиров с гибкими силоксановыми связями и жесткими полярными ароматическими сложноэфирными фрагментами должно обеспечить условия для образования ЖК-порядка в данных системах. Однако проявления термотропного мезоморфизма обнаружено не было [4]. В то же время определенную роль в процессах образования ЖК-порядка могут играть и динамические свойства полисилареновых цепей [5].

Исследование диэлектрической релаксации в растворах ароматических полиэфиров с силареновыми фрагментами позволяет изучить молекуллярную подвижность и особенности кинетических свойств цепей указанных полимеров на молекуллярном уровне. С этой целью было проведено исследование релаксации дипольной поляризации в растворах полиэфиров, формула составного повторяющегося звена которых приведена ниже.



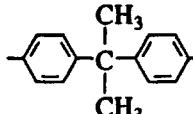
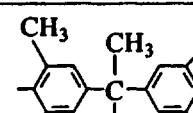
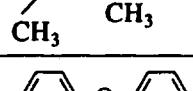
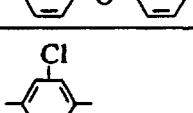
В табл. 1 представлены изученные в работе полимеры с различными вариациями радикалов R и R'.

Видно, что набор представленных полимеров позволяет рассмотреть влияние строения как сложноэфирного ароматического фрагмента, так и силоксановой связывки на процессы молекуллярной подвижности в растворах этих полимеров. Синтез полиэфиров описан в работе [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры релаксации дипольной поляризации полимеров в растворе в толуоле определяли в интервале 190 - 365 К. Измерения диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' проводили в ячейке-конденсаторе [6] в диа-

Таблица 1. Ароматические полиэфиры

Полиэфир	R	R'	[η], дл/г
I		CH ₃	0.42
Γ		C ₂ H ₅	0.51
II		CH ₃	0.28
III		CH ₃	0.45
IV		CH ₃	0.22 0.74

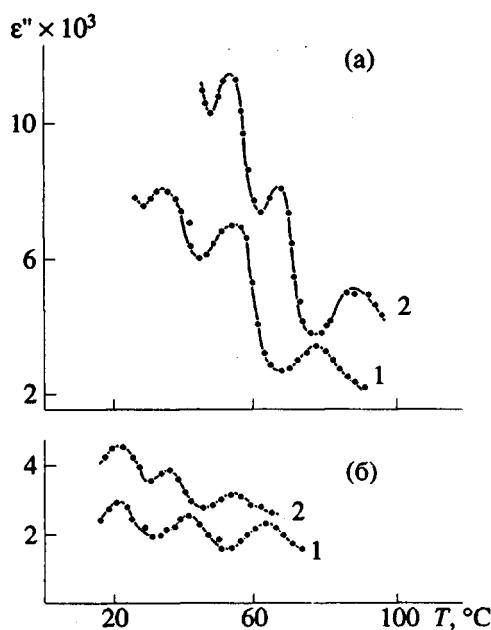


Рис. 1. Зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры для полимеров I, I' и II в растворе в толуоле. (а) 1 – полимер I, 2 – полимер II, $f = 67$ МГц, концентрация $w_2 = 6.5\%$; (б) 1 – полимер I', 2 – полимер I, $f = 19$ МГц, концен. прация $w_2 = 4\%$.

пазоне частот $1.5 \times 10^3 - 7 \times 10^7$ Гц, используя точный полуавтоматический мост "Tesla BM-484", измеритель добротности "Tesla BM-560" и высокочастотную установку, описанную в работе [7].

Времена релаксации дипольной поляризации определяли по температурно-частотным зависимостям фактора диэлектрических потерь из соотношения $\tau = 1/2\pi f_{\max}$, где f_{\max} – частота, при которой ϵ'' проходит через максимум.

Энергию активации релаксационных процессов диэлектрической поляризации определяли по уравнению Аррениуса.

Рассмотрим, как влияет химическое строение ароматического сложноэфирного фрагмента кремнийсодержащих полимеров на молекулярную подвижность в растворе. На рис. 1а представлена зависимость ϵ'' от температуры на частоте 67 МГц для полиэфиров с различным строением средней части R, но при одной и той же силоксановой связке R' = CH₃ (полимеры I, II). Из рис. 1а видно, что для данных полимеров в растворе наблюдаются три области диэлектрического поглощения. Измерения на других частотах показывают, что все три процесса являются релаксационными и каждый из них связан с подвижностью определенного фрагмента цепи. Это свидетельствует о том, что в изолированных цепях кремнийсодержащих полиэфиров наблюдается множественность релаксационных процессов, характерная для макромолекул полимеров, образующих в определенных условиях ЖК-фазу [8].

При этом изменение в строении R влияет на положение ϵ''_{\max} всех трех процессов. Так, увеличение жесткости сложноэфирного ароматического фрагмента при переходе от полимера I к полимеру II за счет введения метильных групп в центральную часть приводит к смещению ϵ''_{\max} всех трех процессов в область более высоких температур. Это указывает на то, что времена релаксации процессов, которые реализуются в растворе, зависят от строения сложноэфирной ароматической части.

Влияние строения силоксанового фрагмента R' на отдельные локальные формы молекулярной подвижности в кремнийсодержащих полиэфирах можно рассматривать, сопоставляя результаты исследования релаксационных процессов в таких полимерах, как I и I', в которых при одном и том же сложноэфирном ароматическом фрагменте R имеются изменения в силоксановой части R' (соответственно CH₃ и C₂H₅). На рис. 1б представлены зависимости ϵ'' от температуры для полимеров I и I' на частоте 19 МГц. Из этих данных видно, что замена CH₃ на C₂H₅ в силоксановой части влияет на положение ϵ''_{\max} двух более высокотемпературных релаксационных процессов. В то же время температура, при которой наблюдается ϵ''_{\max} самого низкотемпературного процесса, остается неизменной, т.е. время релаксации указанного процесса не зависит от строения силоксанового фрагмента. Зависимость времени релаксации двух других процессов от строения силоксановой связки свидетельствует о том, что кинетические единицы, ответственные за данные процессы, включают частично и силоксановый фрагмент. При этом замена метильной группы на этильную в силоксановом фрагменте R' приводит к уменьшению времени релаксации соответствующих процессов.

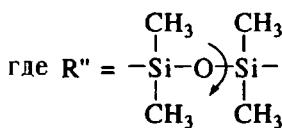
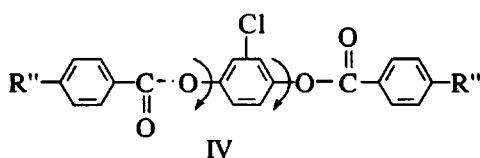
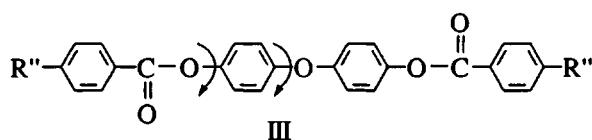
Более детальное рассмотрение возможных механизмов подвижности в кремнийсодержащих полиэфирах было проведено при исследовании диэлектрической релаксации в растворах полимера IV. Это обусловлено тем, что данный полимер имеет наиболее простое строение центральной части R, которая является полярной, т.е. диэлектрически активной. Такое обстоятельство является важным при интерпретации релаксационных диэлектрических процессов. На рис. 2 приведены зависимости диэлектрического поглощения tg δ от температуры для полимера IV двух молекулярных масс ($[\eta] = 0.22$ и 0.74 дл/г). Видно, что в этом полимере наблюдается также три процесса релаксации дипольной поляризации. Все три процесса хорошо разрешаются в широком диапазоне частот, что дает возможность построить зависимость времени релаксации от температуры и определить параметры (времена релаксации и энергию активации) всех трех процессов (рис. 3).

Ниже приведены параметры релаксационных процессов в растворе полимера IV:

Процесс	1	2	3
τ , нс ($T = 293$ К)	4	12	71
U , кДж/моль	30	39	45

Следует отметить, что параметры данных релаксационных процессов не зависят от молекулярной массы. Из рис. 3 видно, что результаты исследования полимеров IV различной молекулярной массы практически совпадают. Это свидетельствует о том, что все наблюдаемые процессы являются локальными, а не связаны с движением макромолекулы как целого.

Наиболее близким в структурном отношении к полимеру IV является полиэфир III. Исходя из строения этих полимеров можно предположить, что механизм подвижности, связанный с переориентацией отдельных полярных группировок, будет в них одним и тем же. Ниже приведены структурные формулы полимеров III и IV с указанием осей внутреннего вращения, относительно которых возможна переориентация полярных группировок.



Как видно из сопоставления возможных вращений в цепях полиэфиров III и IV, в принципе для них возможны три одинаковых типа движения. Действительно, как следует из экспериментальных результатов, представленных на рис. 3, параметры всех процессов для обоих полиэфиров совпадают.

Анализируя эти данные, можно высказать определенные представления о механизмах подвижности в изолированных цепях кремнийсодержащих полиэфиров. Наблюдаемый во всех полиэфирах процесс с наименьшими временами релаксации можно связать с подвижностью центральной части полиэфирного блока R. Как следует из данных рис. 1а и 1б, время релаксации указанного процесса определяется только строением центральной части R и не зависит от структуры силоксанового фрагмента. Этот участок полиэфирной цепи является достаточно лабильным, так как время релаксации и энергия активации процесса являются достаточно малыми и

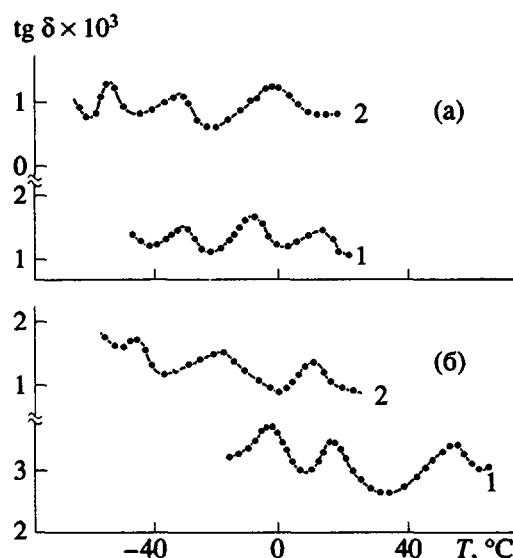


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ для полимера IV в растворе в толуоле. (а) $[\eta] = 0.74 \text{ дл/г}, w_2 = 5.2\%$; 1 – $f = 1.5$, 2 – $f = 0.5 \text{ МГц}$. (б) $[\eta] = 0.22 \text{ дл/г}, w_2 = 5.3\%$; 1 – $f = 12$, 2 – $f = 1 \text{ МГц}$.

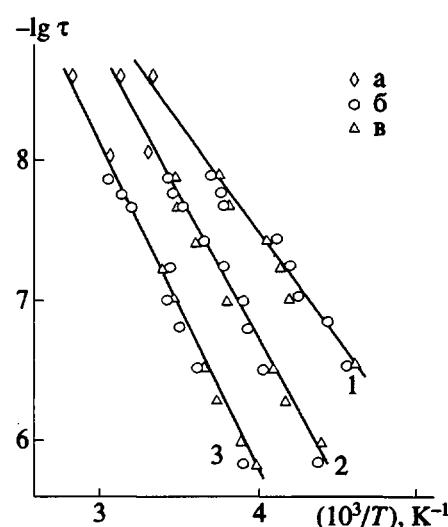


Рис. 3. Зависимость времени релаксации кремнийсодержащих полиэфиров III (а) и IV (б, в) в растворе в толуоле. $[\eta] = 0.45$ (а); 0.22 (б) и 0.74 дл/г (в). 1, 2 и 3 – процессы релаксации дипольной поляризации.

типичными для локальных процессов в гибкоцепных полимерах: $\tau = 4 \text{ нс}$ (293 К) и $U = 30 \text{ кДж/моль}$.

Два других процесса (2 и 3), как это следует из схемы возможных вращений в полимерах III и IV, должны быть связаны с движением вокруг связи Si–O. Действительно, времена их релаксации зависят от строения силоксанового фрагмента R', а уменьшение времени релаксации при замене CH_3 на C_2H_5 в радикале R' свидетельствует о том, что удаление более объемного радикала CH_3 от связи Si–O увеличивает молекулярную подвижность

участков цепи, связанную с вращением вокруг этой связи. Как следует из приведенных выше данных, времена релаксации и энергия активации процессов 2 и 3 больше, чем процесса 1. Так, времена релаксации при 293 К увеличиваются от 4 нс (процесс 1) до 12 и 71 нс (соответственно процессы 2 и 3) и энергия активации от 30 до 39 и 45 кДж/моль соответственно. Это свидетельствует о том, что лабильность участков цепи, примыкающих к связи Si—O—Si, меньше, чем центрального фрагмента полиэфирного блока R. Различие в параметрах этих двух процессов, отражающих вращение вокруг связи Si—O—Si, может определяться размерами соответствующих кинетических единиц. Исходя из схемы возможных вращений в цепи кремнийсодержащих полиэфиров можно принять, что процесс 2 со сравнительно низкими значениями τ и U ($\tau = 12$ нс, $U = 39$ кДж/моль) характеризует подвижность наиболее короткого участка цепи, совершающего вращение около связи Si—O—Si. Этот участок включает сложноэфирную группу с фенильным радикалом, связанным с кремнием. В то же время процесс 3 отражает переориентацию участка цепи большей протяженности. Возникает вопрос, не связан ли процесс 3 с переориентацией всего сложноэфирного ароматического фрагмента R. Однако тот факт, что параметры этого процесса для полимеров III и IV с различными размерами R совпадают друг с другом, исключает такую интерпретацию.

Таким образом, исследование молекулярной подвижности в растворах кремнийсодержащих полиэфиров показывает, что для указанных соединений характерно наличие нескольких форм молекулярного движения. Это свидетельствует о сравнительно высокой внутримолекулярной лабильности макромолекул исследуемых полиэфиров. Переориентация кинетических участков цепей, включающих силоксановые связи, более заторможена. Кроме того, результаты данного исследования показывают, что в растворах кремнийсодержащих полиэфиров отсутствуют

какие-либо ассоциативные явления, наблюдавшиеся в ряде случаев в растворах ЖК-полимеров, так как параметры всех изучаемых релаксационных процессов значительно ниже, чем при наличии в растворах ассоциатов [9, 10].

Влияние межмолекулярного взаимодействия на кинетические свойства ароматических полиэфиров с силареновыми фрагментами будет рассмотрено при обсуждении результатов исследований диэлектрической релаксации этих полимеров в конденсированном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lai Y.C., Dvornic P.R., Lenz R.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 2277.
2. Dvornic P.R., Lenz R.W. // Polymer. 1983. V. 24. P. 763.
3. Dvornic P.R., Perpall H.J., Uden P.C., Lenz R.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1989. V. 27. P. 3503.
4. Скороходов С.С., Асиновская Д.Н., Григорьев А.И., Волков А.Я., Лукасов С.В., Савенков А.Д., Жуков С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 237.
5. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Гасилова Е.Р., Гладченко С.В., Жуков И.Ю., Малиновская В.П., Никонорова Н.А., Степанова Т.П., Шевелев В.А. Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1989. С. 162.
6. Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л. А.с. 1023233 СССР / Б.И. 1983. № 22. С. 105.
7. Михайлов Г.П., Лобанов А.М., Платонов М.П. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 692.
8. Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Малиновская В.П., Коршун А.М., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 738.
9. Степанова Т.П., Жуков С.В., Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 645.
10. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2115.

Mechanisms of Molecular Mobility in Macromolecules of Aromatic Polyesters Containing Silarene Fragments

L. L. Burshtein, T. P. Stepanova, V. P. Malinovskaya, S. V. Zhukov,
D. N. Asinovskaya, and S. S. Skorohodov

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

Abstract – Dielectric relaxation in solutions of aromatic polyesters containing silarene fragments was studied. These polymers show three regions of dielectric relaxation which reflect three types of molecular motions. Analysis of dipole polarization relaxation reveals that an isolated macromolecule of aromatic polyester containing silarene fragments shows relatively high intramolecular lability. No aggregation phenomena, which are generally characteristic of LC polymers, are observed in solutions of these polymers.