

УДК 541.64:539.199

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И СТРУКТУРА ЛИНЕЙНЫХ ТЕРМОТРОПНЫХ ПОЛИЭФИРОВ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В транс- И цис-ФОРМЕ

© 1994 г. С. Н. Окунева, А. Я. Волков, А. И. Григорьев, А. В. Пуркина,  
А. В. Теньковцев, Т. И. Борисова

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

Поступила в редакцию 05.10.93 г.

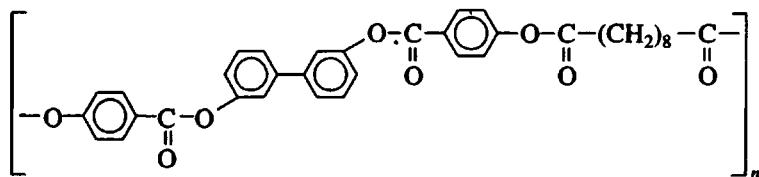
Методами диэлектрической релаксации, оптической поляризационной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследовали молекулярное движение и структуру термотропных линейных полиэфиров с мезогенами, допускающими конформационную изомерию. Установлено, что в пределах мезогенного фрагмента возможны две формы локальной подвижности. С помощью модельных соединений показано, что локальное движение обусловлено подвижностью неэквивалентных по условиям внутреннего вращения центральных и периферийных сложноэфирных групп в мезогене. Изучена кристаллическая структура и ее влияние на диэлектрическое поведение образцов. Переход структуры центральной части мезогена от бифенильной к азобифенильной и диазобифенильной группам не оказывает влияния на температуру стеклования, но увеличивает стабильность мезоморфной фазы. Частичная цис-изомеризация мезогена (20 и 40%) не влияет на внутрицепочечную подвижность, но препятствует кристаллизации и снижает температуру перехода в изотропное состояние.

## ВВЕДЕНИЕ

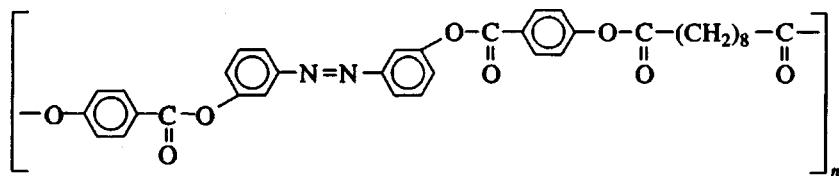
Известно, что кинетическая гибкость линейных развязок, чередующихся в основных цепях термотропных полимеров с мезогенными группами, обеспечивает возможность пространственного подстраивания при переходе полимера в ЖК-состояние и во многом определяет свойства последнего. Локальная подвижность отдельных элементов мезогена и влияние этого движения на мезоморфное поведение исследованы в меньшей степени. Особое место при этом следует отвести конформационной изомерии в пределах мезогена, когда в результате внутреннего вращения принципиально возможен излом оси мезогенного фрагмента [1].

Цель настоящей работы – изучение влияния химической модификации и цис–транс-изомерии мезогена на внутримолекулярную подвижность, структуру, релаксационные и структурные переходы в термотропных полиэфирах с мезогенами в основной цепи.

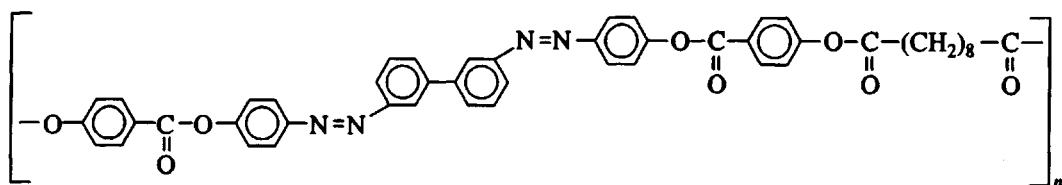
Методами диэлектроспектроскопии, оптической поляризационной микроскопии и рентгеноструктурного анализа были изучены полимеры, макроцепи которых включают полиметиленовую последовательность постоянной длины, и способные к конформационному цис–транс-переходу мезогены на основе эфирароматических и азобифенильных группировок. Строение этих систем соответствует следующим формулам:



I



II



## III

При переходе от полимера I к полимерам II и III меняются условия внутреннего вращения и протяженность мезогена. Наряду с этим для всех трех полимеров в результате вращения в центральной части мезогена принципиально возможен переход из *транс*- в *цикло*-форму. Можно полагать, что указанные факторы оказывают влияние на структурный порядок, а также релаксационные и структурные переходы в рассматриваемых системах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структурные особенности полимеров II и III изучали с помощью метода рентгеновского рассеяния с применением  $\text{CuK}_\alpha$  излучения и Ni-фильтров. Использовали высоковольтный источник питания ВИП-50-60, рентгеновскую приставку ПРФ-1 и рентгеновскую камеру URK-3 для плавления образцов. Температуру переходов из ЖК-состояния в изотропное определяли с помощью малогабаритного нагревательного столика типа "Боэтиус" (табл. 1).

Молекулярную подвижность в полимерах исследовали методом диэлектроспектроскопии при частотах от 30 Гц до 3 МГц с помощью установок TR-9701 и E4-7 в температурном интервале  $-170 \dots +260^\circ\text{C}$ . Использовали прижимные алюминиевые электроды. Образцами для диэлектрических измерений служили пленки толщиной 40 - 50 мкм, полученные прессованием. Полимеры I и II прессовали при температурах, превышающих температуру изотропизации на несколько градусов. Образцы полимера III прессовали при  $130^\circ\text{C}$  в связи с применением в дальнейшем отжига, режим которого описан в тексте. Пленки

медленно охлаждали до комнатной температуры. Макромолекулы приготовленных таким образом образцов имели *транс*-конформацию, которая способствует образованию кристаллического порядка. Диэлектрические измерения осуществляли в атмосфере осущененного воздуха.

Рентгенографические исследования проводили как на исходных образцах, так и на образцах отожженных при различных температурах.

Для перевода макроцепей в *цикло*-форму пленки полимера II при  $100^\circ\text{C}$  подвергали воздействию источника ультрафиолетового света ("Фотон", мощность  $12 \text{ мВт}/\text{см}^2$ ). В зависимости от длительности облучения были получены образцы с содержанием *цикло*-изомеров 20 и 40%. Содержание *цикло*-изомера определяли по убыванию в результате облучения интегральной интенсивности полосы  $\pi-\pi^*$ -перехода, соответствующей *транс*-изомеру азобензола, по сравнению с интенсивностью этой полосы в УФ-спектре необлученного образца при той же температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диэлектроспектроскопия рассматриваемых полимеров в интервале температур от  $-170^\circ\text{C}$  до перехода в изотропное состояние выявила существование нескольких областей релаксации дипольной поляризации, где тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  проходит через максимум. Эти процессы характеризуют как локальную подвижность полярных элементов, так и движение более крупных участков цепей – кинетических сегментов макромолекул, и связаны в последнем случае либо с переходом через область стеклования, либо с изменением структуры полимера. На рис. 1 приведе-

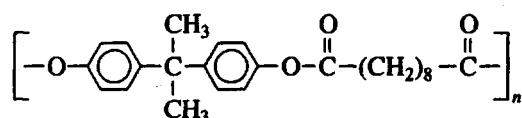
Таблица 1. Температура стеклования и структурных переходов в полимерах I, II, III, определенная диэлектрическим (Д), рентгенографическим методом (Р) и методом оптической поляризационной микроскопии (М)

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	Temperatura переходов, $^\circ\text{C}$				Метод определения
		К-К	К-ЖК	ЖК-ЖК	ЖК-И	
I	56	81; 98	123		133; 138	Д, Р, М
II (0% <i>цикло</i> )	56	86; 120	155	175	180	Д
		120	155		180	Р, М
II (20% <i>цикло</i> )	56	Мезоморфное состояние при комнатной температуре			155	Д, Р, М
II (40% <i>цикло</i> )	56	Мезоморфное состояние при комнатной температуре			155	Д, Р, М
III	54		225			Д
	60*	190	225		280	Р, М

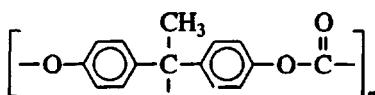
\* В зависимости от температуры отжига.

ны температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  образцов I, II и III с характерными для локальных форм подвижности параметрами релаксации. Соответствующие аррениусовские кривые дают значения времен релаксации  $\tau$  в области низких температур и позволяют определить энергии активации  $U$  локальных процессов дипольной поляризации. Сложная форма кривых  $\text{tg}\delta(T)$ , что особенно отчетливо это проявляется для полимеров I и II, указывает на частичное совмещение двух локальных диэлектрических переходов. Температурно-частотные координаты наименее четко выраженного релаксационного процесса были грубо оценены при помощи графического разделения областей максимума  $\text{tg}\delta$ . Если энергия активации первого из двух переходов, более высокотемпературного, составляет 50 - 63 кДж/моль, то для второго она равна 20 - 40 кДж/моль. По приближенным оценкам, времена релаксации обоих процессов различаются на два и более порядка (различие возрастает с понижением температуры).

Происхождение двух областей локальной дипольной релаксации, как и в работе [2], посвященной полимерам аналогичного строения, следует связать с присутствием в мезогенной группировке каждого из полимеров двух неэквивалентных по условиям внутреннего вращения сложноэфирных полярных групп. Для одной из них ближайшие по цепи соседи - два ароматических кольца, одно из которых входит в бифенильную или азобифенильную группировку. Соседями другого являются полиметиленовая цепочка, создающая кинетическую развязку мезогенным группам, и ароматическое кольцо на периферии мезогена. Естественно предположить, что вторая, т.е. периферийная полярная группа из-за сочленения с полиметиленовой последовательностью должна иметь меньшие  $\tau$  и  $U$ . Это предположение подтверждается при сопоставлении температурно-временных характеристик локальных переходов рассматриваемых полиэфиров (рис. 2) с таковыми для полидиансебацината (ПДС) и ПК, исследованных в работе [3]. Строение повторяющегося звена этих полимеров соответствует формулам



ПДС



ПК

И ПДС, и ПК содержат только одну сложноэфирную группу, но если в ПДС граничащие с ней

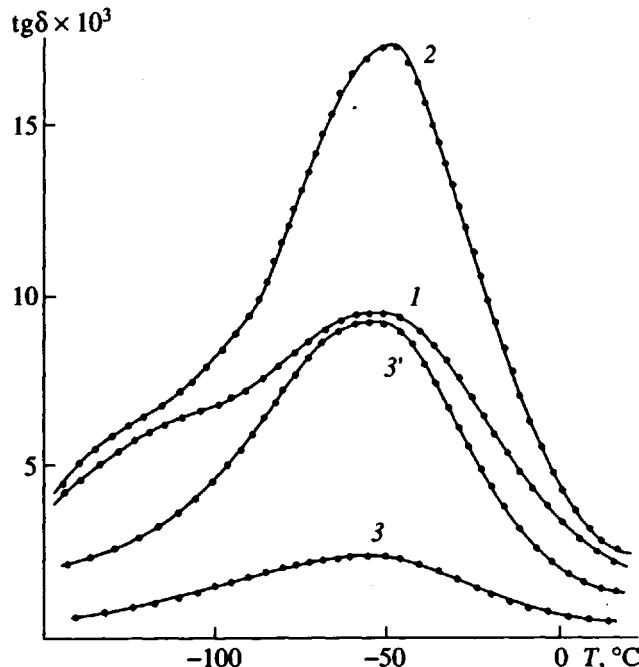


Рис. 1. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  полиэфиров I (1), II (2) и III (3, 3') в области существования локальных процессов релаксации дипольной поляризации при частоте 1 кГц. Отжиг образца III при 130 (3) и 190°C (3').

по цепи соседи воспроизводят ситуацию для периферийных групп COO в полимерах I, II и III, то в ПК примыкающие к сложноэфирной группе фрагменты цепей близки к окружению группы COO, находящейся в центральной части мезогена. Значения  $\tau = 1/2\pi f_m$  для ПДС и ПК из работы [3] нанесены на рис. 2. Наблюдается удовлетворительное совпадение температурных зависимостей времен релаксации ПК с кривыми 1 - 3 и достаточно хорошее (с учетом приближенности выделения низкотемпературной области перехода в полимерах I и II) кривых 1' и 2' с  $\tau$  для ПДС. Таким образом, получено доказательство правильности отнесения локальных диэлектрических переходов: низкотемпературного (-100 ... -120°C при 1 кГц, рис. 1) - к подвижности периферийных групп COO и второго (-50°C при 1 кГц, рис. 1) - к движению центральных групп COO мезогенного фрагмента. Следует отметить, что наблюдаемые совпадения времен релаксации и энергии активации локальных процессов в исследуемых полиэфирах позволяют сделать заключение о локализации подвижности в определенных пределах, выделив общие для этих соединений группировки, составляющие кинетический элемент для каждого из переходов. В обоих случаях движение групп COO, очевидно, коррелировано лишь с непосредственно примыкающими ароматическими группами или группами  $\text{CH}_2$ .

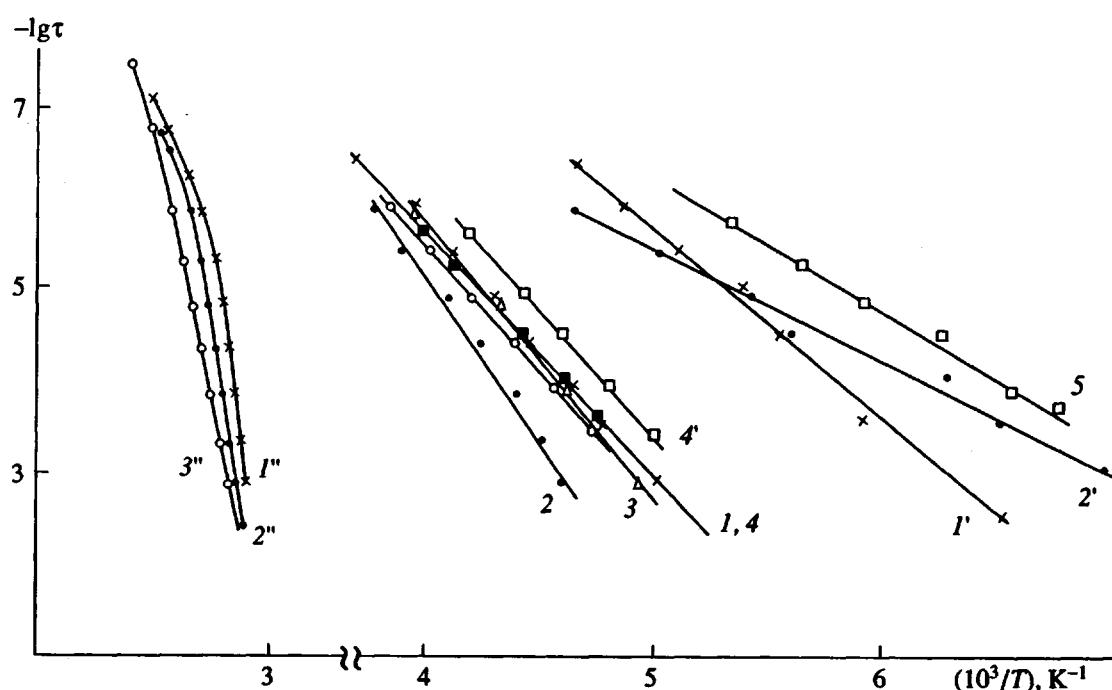


Рис. 2. Зависимости времен диэлектрической релаксации от температуры в области  $\alpha$ -перехода ( $I''$ ,  $2''$ ,  $3''$ ) и локальных переходов ( $I$ ,  $2$ ,  $3$ ,  $I'$ ,  $2'$ ) в полимерах I ( $I$ ,  $I'$ ,  $I''$ ), II ( $2$ ,  $2'$ ,  $2''$ ) и III ( $3$ ,  $3''$ ). Точки на прямых 4 для кристаллического ПК, 4' – для аморфного ПК и 5 – для ПДС, из работы [3].

Как и в работах [2], [3], можно отметить влияние изменения кристаллической структуры на величину  $\text{tg}\delta_{\max}$  локальных процессов дипольной поляризации. Образец III был подвергнут отжигу ниже температуры перехода в ЖК-состояние ( $130^{\circ}\text{C}$ ). В результате такой термической обработки, т.е. выше  $T_c$ , но ниже температуры плавления кристаллической фазы, рентгенографически наблюдается совершенствование кристаллической структуры. При этом, как видно на рис. 1, оказывается практически подавленным диэлектрический переход, связанный с движением групп COO на периферии мезогена, а величина  $\text{tg}\delta_{\max}$  вблизи  $-50^{\circ}\text{C}$  (при 1 кГц) имели в исследуемых полимерах наименьшее значение. Отжиг при

$190^{\circ}\text{C}$  ведет к возникновению другой кристаллической модификации, причем при последующем медленном охлаждении до комнатной температуры эта новая кристаллическая фаза оказывается стабильной и образец к исходной структуре не возвращается (табл. 2). Для "высокотемпературной" модификации диэлектрическая абсорбция значительно выше (рис. 1, кривая 3'). Эффект изменения величины  $\text{tg}\delta_{\max}$  в данном случае может быть отнесен к влиянию кристаллической структуры, так как относительное содержание сложноэфирных групп в полизифирах I, II и III отличается не более, чем на 10 - 15%.

Диэлектрические релаксационные и структурные переходы, связанные с более крупномас-

Таблица 2. Межплоскостные расстояния  $d$  полимеров II и III при различных температурах\*

Полимер	$T, ^{\circ}\text{C}$	Межплоскостные расстояния $d, \text{\AA}$						
		гalo 4.7						
II (0% цис)	20 (исходный)							
	60	28.3	5.97	4.89		4.28	3.97	3.59
	85	27.4	5.94	4.90	4.45	4.14	3.80	3.58
	156				4.7			
III	20 (охлажденный)	28.0	5.98	4.86		4.28	3.94	3.57
	20 (исходный)	18.3	12.8	5.82	5.01	3.70		
	130	19.0	12.8	5.82	5.42	4.99	3.80	
	190	27.7	14.2	10.1	6.50	5.13	4.67	4.16 3.84
	230				4.7			
	20 (охлажденный)	28.2	14.4	9.80	6.49	5.15	4.50	4.12 3.89

\* Межплоскостные расстояния полимера I приведены в работе [2].

штабной подвижностью, наблюдаются для полимеров I, II и III выше комнатной температуры (рис. 3). Спектр диэлектрического поглощения оказывается сложным для всех трех систем, так как помимо релаксационного  $\alpha$ -перехода, содержит структурные переходы, связанные с плавлением кристаллической фазы и мезоморфными превращениями. Характерно, что для всех трех полиэфиров, и особенно четко – для полимера III вблизи 90 - 110°C (рис. 3), наблюдается  $\alpha$ -переход. Это указывает на значительный объем незакристаллизованной фазы. Температуры стеклования полимеров I, II, III, соответствующие температуре  $\alpha$ -перехода при 1 Гц, приведены в табл. 1. Здесь же представлены температуры структурных переходов, определенные различными методами: диэлектрическим, рентгенографическим и оптической поляризационной микроскопии. Хорошо воспроизводимые диэлектрические структурные переходы (не зависящие от частоты) на рис. 3 обозначены стрелками. Пики при 80 и 97°C на графике температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  для образца I обусловлены, вероятно, изменениями в кристаллических областях. Однако эти изменения незначительны и практически не сказываются на величинах межплоскостных расстояний  $d$ . При 120°C полимер I образует нематический расплав, переходящий в изотропное состояние при 132 - 138°C [2].

Структура полимеров II и III зависит от температуры отжига. В табл. 2 приведены межплоскостные расстояния  $d$ , характеризующие фазовое состояние данных образцов при различных температурах. Полимер II непосредственно после полимеризации пребывает в мезоморфном состоянии. В процессе отжига при 60°C происходит кристаллизация (табл. 2). Повышение температуры до 85°C приводит к изменению кристаллической структуры, которое характеризуется незначительным уменьшением межплоскостных расстояний (табл. 2). Нематическая ЖК-фаза образуется при 155, а изотропный расплав – при 180°C. При охлаждении полимер II рекристаллизуется (табл. 2). Образец III непосредственно после полимеризации пребывает в частично кристаллическом состоянии. Особенности его кристаллической структуры в зависимости от температуры отжига описаны выше. Границы мезоморфного состояния данного полиэфира смешены по сравнению с системами I и II в область существенно более высоких температур: образование нематической фазы происходит при 225 - 230°C; изотропизацию наблюдать рассматриваемыми методами в данном случае не удается вследствие термической деструкции образца при высоких температурах.

Совокупность данных по диэлектрическому поведению полимеров I, II и III позволяет сделать некоторые заключения о влиянии изменения условий внутреннего вращения в центре мезогена

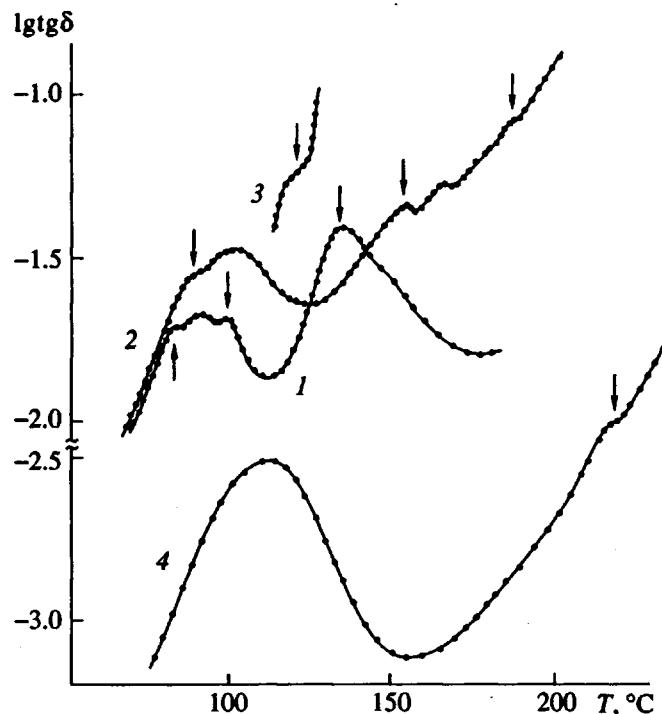


Рис. 3. Зависимости  $\text{tg}\delta$  от температуры в области стеклования и ЖК-состояния полимеров I (1), II (2, 3) и III (4). Частота 100 (1, 2, 4) и 1 кГц (3). Стрелками обозначены температуры структурных переходов.

на мезоморфные свойства изучаемых систем. При переходе от бифенила в центре мезогенного фрагмента к азобифенильной группировке перестройки в кристаллической фазе и образование ЖК-состояния происходят при близких для обоих полиэфиров температурах. Однако температура изотропизации при этом повышается на 50°C, т.е. стабильность мезофазы возрастает, что, по-видимому, можно связать с усилением межцепочных дисперсионных взаимодействий центральных фрагментов мезогенной группы.

Тенденция к усилению межмолекулярных дисперсионных взаимодействий прогрессирует при переходе к полиэфиру III. Здесь указанная часть мезогена содержит две азобифенильные группы, способные совершать вращательно-колебательные движения относительно друг друга. Эти движения необходимы для пространственного взаимоподстраивания при образовании упорядоченных структур с включением мезогенного фрагмента. В результате, как отмечено выше, температура перехода в ЖК-фазу у этого полимера повышается по сравнению с системами I и II.

Рассмотренные выше данные относятся к полимерам I, II и III с мезогенами в *транс*-форме. Далее представлен анализ релаксационных и структурных особенностей, которые вносит перевод мезогена в *цис*-конформацию, возника-

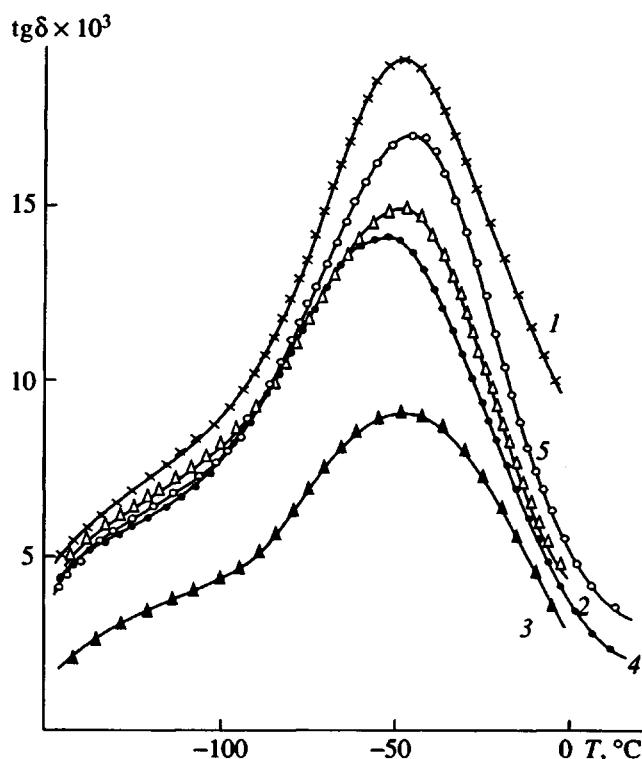


Рис. 4. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  в области локальных переходов в полимере II с мезогенами в *транс*-форме (1), содержащем 20% (2) и 40% *цис*-конформеров (3). Образец с 40% *цис*-конформеров после дополнительного прогревания при 185°C в течение 15 (4) и 30 мин (5). Частота 1 кГц.

ющую при относительном вращении в центральной его части ароматических ядер, замещенных в 3- и 5-положениях.

Оптическая поляризационная микроскопия прогретых до 185°C образцов II с содержанием *цис*-конформеров 20 и 40% показывает, что эти системы пребывают в мезоморфном состоянии уже при комнатной температуре, в отличие от полимера II с цепями в *транс*-форме. Переход в изотропное состояние происходит при 155°C. При охлаждении данных образцов из изотропного расплава при 155°C образуется мезоморфная фаза.

На рис. 4 приведены кривые диэлектрической абсорбции в области существования локальных релаксационных процессов для полимера II, содержащего 0, 20 и 40 *цис*-конформеров, а также образца с 40% *цис*-формы после дополнительного прогревания при 185°C в течение 15 и 30 мин.

Прежде всего необходимо отметить, что частичный перевод цепей в *цис*-состояние не оказывает влияния на положение области  $\text{tg}\delta_{\max}$  по температурной шкале, следовательно, времена релаксации и энергию активации локальных процессов дипольной поляризации. Из рис. 4 следует также, что появление *цис*-конформеров резко

снижает величину  $\text{tg}\delta_{\max}$  локальных процессов. Однако если образцы, содержащие 20, 40% *цис*-изомеров, выдержать некоторое время выше температуры изотропизации, то значения  $\text{tg}\delta_{\max}$  восстанавливаются до уровня, свойственного полимеру II в *транс*-форме. На первый взгляд, это приводит к заключению о термической изомеризации *цис*-в *транс*-форму. Для проверки данного вывода были изучены УФ-спектры образцов после прогревания до 185°C в области полосы  $\pi-\pi^*$ -перехода, интегральная интенсивность которой определяет содержание *транс*-изомеров. Оказалось, что содержание *цис*-изомеров при прогревании остается постоянным (20 и 40%) в пределах точности измерений (10 - 15%). Такой результат, указывающий на отсутствие термической изомеризации *цис*-*транс* в полимере в блоке с азогруппами в основных цепях наблюдался в работе [4]. Более того, температурный переход *цис*-*транс* в азобензоле не наблюдался и в растворе по крайней мере в течение 12 ч.

В связи с этим можно предположить, что в исследованных образцах восстановление значений  $\text{tg}\delta_{\max}$  до уровня, соответствующего полиэфиру II с мезогенами в *транс*-форме, не связано с обратной тепловой изомеризацией *цис*-*транс*.

Рассмотрение моделей цепей исследуемых полимеров показывает, что при *транс*-*цис*-переходе возникает "напряженность" связей – дополнительные стерические ограничения внутреннего вращения. Возможно, что это ограничивает реориентацию полярных элементов и вызывает снижение  $\text{tg}\delta_{\max}$ . Указанные эффекты, вероятно, исчезают при выдерживании образцов в изотропном состоянии.

Таким образом, на основании представленных данных можно заключить, что принципиальная возможность конформационной изомерии, заложенная в структуре мезогена, и частичная (до 40%) реализация этой возможности не оказывают заметного влияния на внутримолекулярную подвижность в исследованных полимерах. Частичная *цис*-изомеризация предотвращает переход в кристаллическое состояние и снижает верхнюю границу температурного интервала существования мезофазы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Percec V., Yord R. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 8. P. 3229.
2. Окунева С.Н., Волков А.Я., Теньковцев А.В., Борисова Т.И., Григорьев А.И., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 9.
3. Михайлов Г.П., Эйдельнант М.П. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 2. С. 287.
4. Paik C.S., Moravetz H. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 2. P. 171.

# Molecular Mobility and Structure of Linear Thermotropic Polyesters with Mesogenic Groups in *trans*- and *cis*-Forms

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

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

**Abstract** – Dielectric relaxation spectroscopy, optical polarization microscopy, and X-ray diffraction were used to study the molecular mobility and structure of thermotropic linear polyesters with mesogenic groups showing conformational isomerism. Two forms of local mobility were identified for mesogenic fragments. With the aid of the studies with model compounds, local motion was found to be associated with the mobility of central and peripheral ester groups in the mesogen, which are not equivalent in terms of internal rotation. The crystalline structure and its effect on dielectric behavior of the samples were examined. Different structures of the central fragment of mesogenic group (biphenyl, azobiphenyl, or diazobiphenyl) had no effect on the glass transition temperature, but enhanced the stability of mesomorphic phase. Partial *cis*-isomerization of the mesogen (20 and 40%) did not affect the intrachain mobility, but hindered the crystallization and reduced the temperature of transition to isotropic state.