

УДК 541.64.539(199+2)

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ, РЕЛАКСАЦИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЛИНЕЙНЫХ ЖК-ПОЛИМЕРАХ С МЕЗОГЕНАМИ, СПОСОБНЫМИ К *s*-*транс*-*сис*-ИЗОМЕРИЗАЦИИ¹

© 1995 г. С. Н. Окунева, А. В. Теньковцев, Т. И. Борисова, А. Ю. Билибин

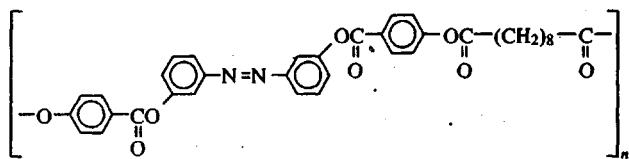
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Методом диэлектрической релаксации исследовали молекулярную подвижность и связанные с ней особенности мезоморфизма линейного полиэфира с мезогенными группами в разных конформационных состояниях. Рассмотрено влияние внутренней напряженности, возникающей в макроцепях в процессе *транс*-*сис*-изомеризации, на характер диэлектрического поглощения образцов.

Среди полимеров, способных к образованию мезофазы, особое место занимают системы с гибкими мезогенными группами. Гибкость обеспечивается наличием химических связей, вращение относительно которых меняет прямолинейную (макро-*транс*) конформацию мезогена на ломаную (макро-*сис*). *Транс*-*сис*-изомерия вследствие внутреннего вращения в мезогене может быть достигнута, если последний, например, включает фенильные кольца в *мета*-положении.

Цель настоящей работы – исследование методом диэлектрической релаксации влияния *транс*-*сис*-изомерии на внутримолекулярную подвижность и мезоморфное состояние в линейном полиэфире, химическая структура которого соответствует формуле



нность 12 мВт/см²). Содержание *сис*-изомеров зависело от длительности облучения и определялось по убыванию 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.

Исследование диэлектрического поглощения проводили при частоте 30 Гц - 3 МГц в температурном интервале -170 ... +260°C. В качестве образцов для измерений применяли пленки толщиной 40 - 50 мкм с припрессованными титановыми электродами диаметром 15 мм. Образцы готовили прессованием порошков, предварительно подвергнутых вакуумной сушке. Температура прессования превышала температуру изотропизации на несколько градусов, затем пленки медленно охлаждали до комнатной температуры. Диэлектрические исследования проводили в герметичных ячейках в атмосфере осущененного воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурно-частотные зависимости диэлектрического поглощения $\text{tg}\delta$ исследуемого полиэфира представлены на рис. 1. Так как полярные группы (COO) имеются только в мезогенном фрагменте, наблюдаемые области диэлектрического поглощения связаны с дипольной релаксацией и подвижностью мезогенов.

При низких температурах наблюдали две частично перекрывающиеся области максимума диэлектрических потерь, связанные с локальным движением в пределах мезогена. Это характерные для многих линейных полиэфиров процессы β_1 и β_2 [1], и в данном случае их можно приписать подвижности двух неэквивалентных по условиям внутреннего вращения кинетических элементов, включающих сложнозифирные группы. Один из

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).

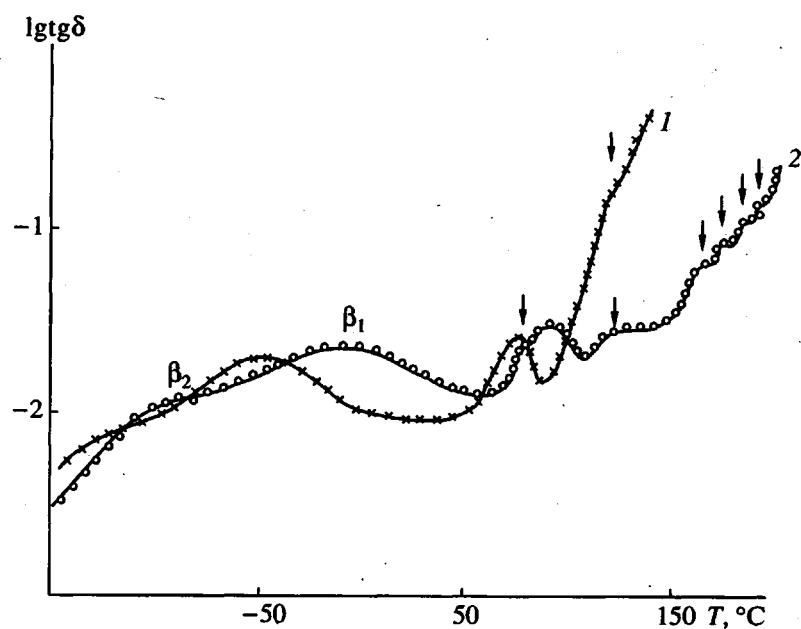


Рис. 1. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ полиэфира со 100% мезогенов в *транс*-форме. Частота 1 (1) и 100 кГц (2). Стрелками указаны температуры структурных переходов.

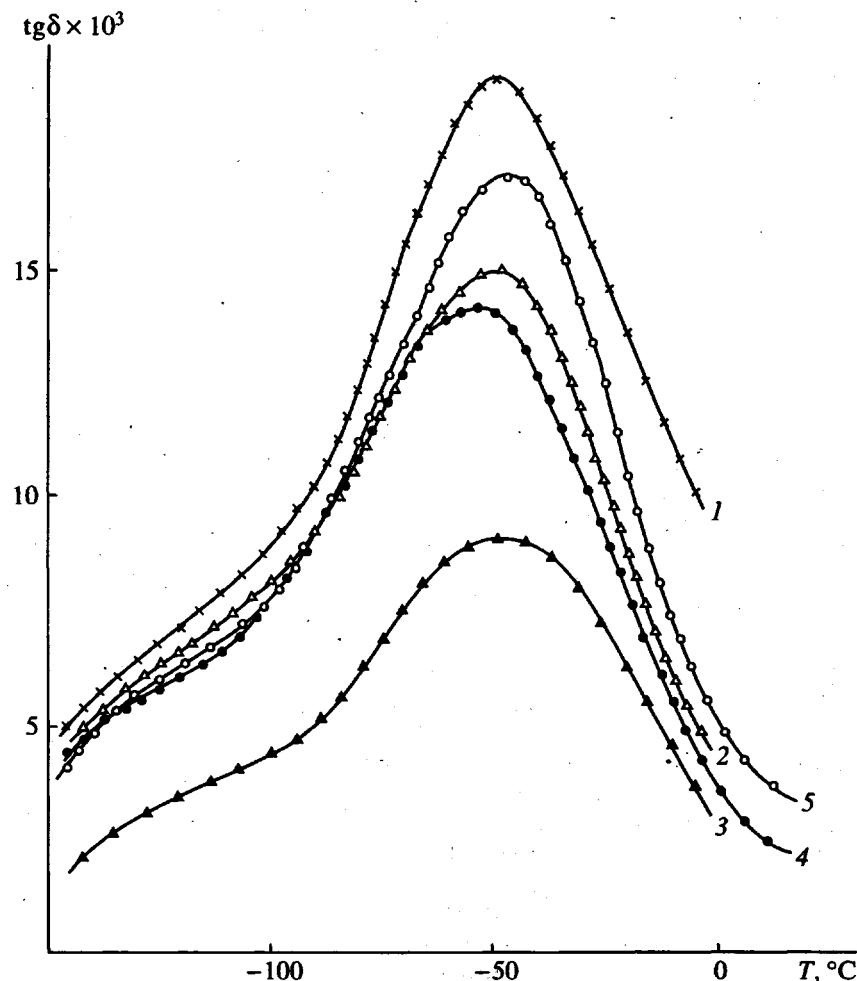


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ в области локальных переходов в образцах, содержащих 0 (1), 20 (2) и 40% мезогенов в *цис*-форме (3); 4, 5 – данные для образца с 40% *цис*-конформеров после дополнительного прогревания при 185°C в течение 15 (4) и 30 мин (5). Частота 1 кГц.

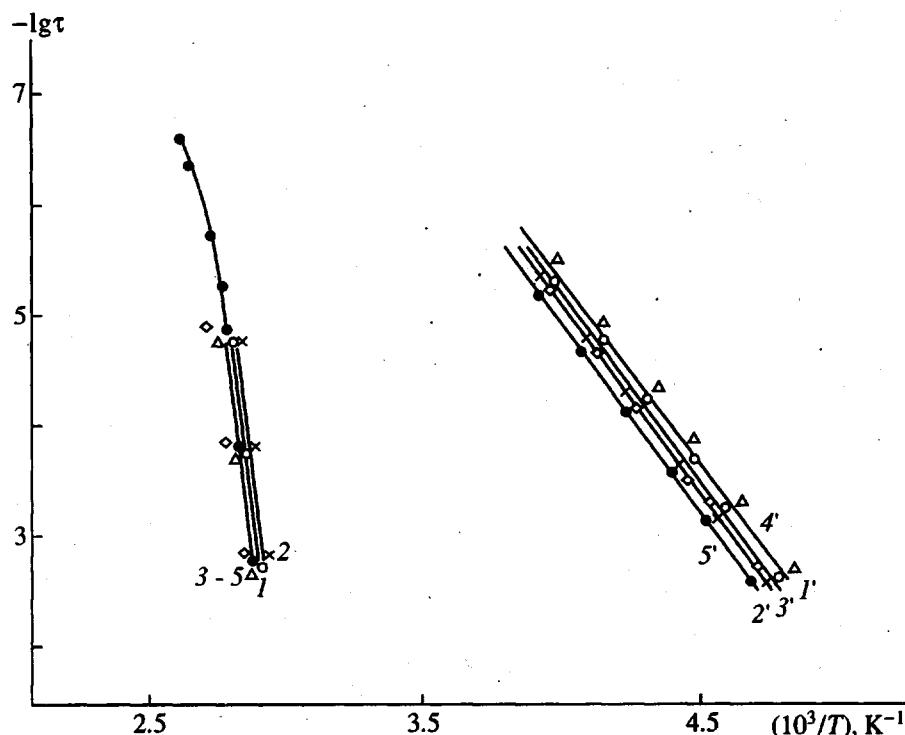


Рис. 3. Зависимость времени диэлектрической релаксации от обратной температуры в области α -перехода (1 - 5) и локальных переходов (1' - 5') в образцах, содержащих 0 (1, 1'), 20 (2, 2') и 40% мезогенов в цис-форме (3, 3'); 4, 4', 5, 5' – данные для образца с 40% цис-конформеров после дополнительного прогревания при 185°C в течение 15 (4, 4') и 30 мин (5, 5').

них образован конъюгированной и, следовательно, жесткой группировкой COO-Ph [2, 3], совершающей малоамплитудные колебания относительно оси 1,4-фенильного кольца. Подобное по механизму движение экспериментально обнаружено также в полиэфирах, содержащих вместо фенильного кольца нафтиловые группировки [4]. Второй кинетический элемент образует сложно-эфирная группа, граничащая с полиметиленовой связью и, по-видимому, коррелированная в своем движении с примыкающими к ней CH₂-группами. Очевидно, что характерные времена движения второго кинетического элемента меньше, и ему может быть присдана область диэлектрических потерь β_2 . Это подтверждается сопоставлением времен релаксации локальных процессов в данном полиэфире и соединениях, которые включают лишь одну сложноэфирную группу в окружении, соответствующем каждой из названных выше кинетических единиц [5].

В области температур выше температуры стеклования T_c в рассматриваемом полиэфире ($T_c = 56^\circ\text{C}$) наблюдается релаксационный α -переход. Кроме того, характер зависимости $\text{tg}\delta(T)$ отражает ряд переходов, не зависящих от частоты и обусловленных перестройкой кристаллической структуры (86 и 120°C) или мезоморфными превращениями (кристалл–жидкий кристалл, 155°C ;

жидкий кристалл–изотропный расплав, 180°C , а также промежуточные переходы жидкий кристалл–жидкий кристалл) [5].

На рис. 2 представлены кривые диэлектрического поглощения локальных процессов дипольной поляризации образцов полиэфира, которые содержали 0, 20 и 40% цис-конформеров мезогена. Здесь же приведены данные по влиянию высокотемпературного прогревания образца с 40% мезогенов в цис-форме на диэлектрические потери. Видно, что при переводе части мезогенных фрагментов в цис-форму интенсивность диэлектрического поглощения существенно снижается, особенно в случае процесса β_1 , связанного с подвижностью группы COO-Ph. Однако кинетические характеристики перехода (времена релаксации и энергия активации поляризации) при этом остаются постоянными. Это отражено на рис. 3, на котором в аррениусовых координатах представлены данные для α -перехода и локального процесса, связанного с движением кинетического элемента COO-Ph.

Выдерживание цис-изомеризованных образцов при температуре, превышающей на 5°C температуру изотропизации, приводит к приближению (в зависимости от времени прогревания) значений $\text{tg}\delta_{\max}$ локального процесса β_1 к величине, характерной для образца с мезогенами в транс-

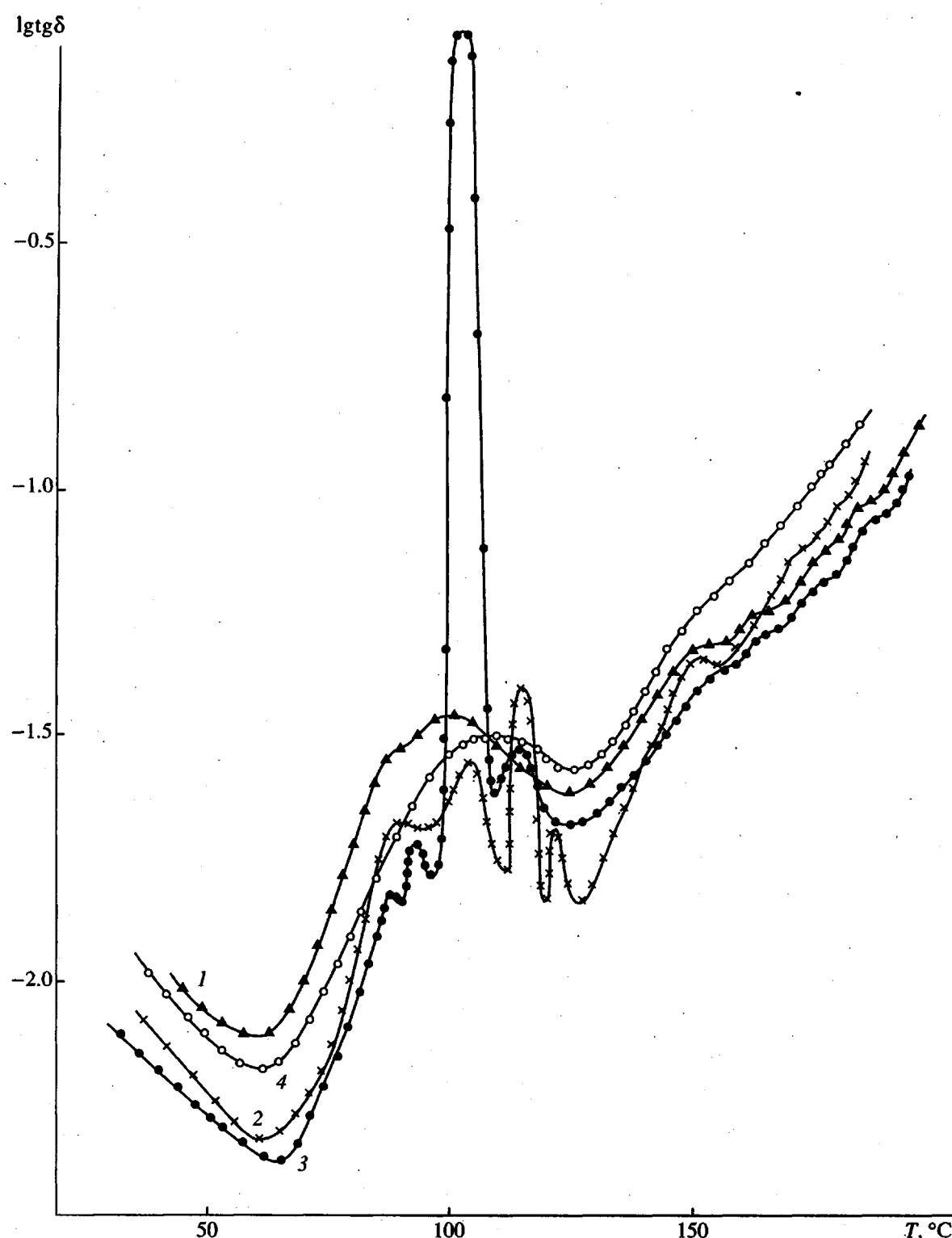


Рис. 4. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ в образцах, содержащих 0 (1), 20 (2) и 30% мезогенов в *цис*-форме (3, 4); 4 – дополнительное прогревание при 185° в течение 30 мин. Частота 1 кГц.

форме. Однако УФ-спектры в области $\pi-\pi^*$ -перехода прогретых в указанном режиме образцов указывают на сохранение в последних количества *цис*-конформеров мезогена в пределах точности измерения (10 - 15%). Подобный результат,

свидетельствующий об отсутствии термической изомеризации *цис-транс* в полимере с азогруппами в основных цепях в блоке наблюдали в работе [6]. Об устойчивости *цис*-конформеров свидетельствует также тот факт, что термическое ини-

циирование *цис-транс*-перехода не наблюдается в азобензоле в растворе по крайней мере в течение 12 ч. В связи с этим можно полагать, что эффект восстановления в результате выдерживания *цис*-содержащих образцов в изотропном состоянии значений $\text{tg}\delta_{\max}$ до уровня, соответствующего образцу со 100% мезогенов в *транс*-форме, не связан с обратным конформационным переходом *цис-транс*.

Ранее было высказано предположение, что при использованном нами способе *транс-цис*-изомеризации при температуре на 40°C выше T_c возникает напряженное состояние цепей данного полимера [5]. Факт влияния внутренней напряженности на интенсивность диэлектрического поглощения, связанного с сугубо локализованной подвижностью группы COO-Ph (снижение величины $\text{tg}\delta_{\max}$), указывает на ограничения амплитуды колебательного движения этой группы, вносимые при изомеризации мезогена. Следовательно, рассматриваемые условия конформационной изомеризации способствуют возрастанию структурной неравновесности системы, которая может быть исключена при выдержке полимера в изотропном состоянии, т.е. в условиях высокой молекулярной подвижности. Об этом свидетельствует и характер зависимости $\text{tg}\delta(T)$ *цис*-содержащих образцов в области α -перехода (множественность максимумов, рис. 4), также изменяющийся после указанной термической обработки. Следует отметить, что последняя отражается и на мезоморфных свойствах полиэфира, так как присутствие ломаных участков цепей исключает возможность кристаллизации, и ЖК-фаза в *цис*-со-

держащих образцах при охлаждении изотропного расплава формируется при более низкой температуре (при ~155°C, по сравнению со 180°C для полимера со 100% мезогенов в *транс*-форме) и сохраняется вплоть до комнатной температуры. При последующих прогреваниях такой интервал существования мезофазы является стабильным.

Возврат к значениям диэлектрических потерь, характерным для полимера в *транс*-форме, при сохранении неизменным количества *цис*-изомеров мезогена означает, что как локальные формы внутримолекулярного движения, так и сегментальное движение, определяющее α -переход, в полиэфирах данной структуры не зависят от конформационного состояния мезогена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08230).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borisova T.I., Burshtein L.L., Nikonorova N.A., Stepanova T.P., Zuev V.V., Skorokhodov S.S. // Polymer (in press).
2. Hummel J.P., Flory P.J. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 479.
3. Percec V., Zuber M. // Polym. Bull. 1991. V. 25. P. 695.
4. Blundell D.R., Buckingham K.A. // Polymer. 1985. V. 26. P. 1623.
5. Окунева С.Н., Волков А.Я., Григорьев А.И., Пуркина А.В., Теньковцев А.В., Борисова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1287.
6. Paik C.S., Moravetz H. // Macromolecules. 1972. V. 5. P. 171.

Intramolecular Mobility, Relaxation, and Structural Transitions in Linear LC Polymers with Mesogens Capable of *s-trans-s-cis* Isomerization

S. N. Okuneva, A. V. Ten'kovtsev, T. I. Borisova, and A. Yu. Bilibin

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

Abstract – Molecular mobility and related mesomorphic features of a linear polyester with mesogenic groups in various conformational states were examined in dielectric relaxation studies. The effect of internal constraints that arise in the macrochains as a result of *trans-cis* isomerization on the mode of dielectric absorption by the samples was considered.