

УДК 541.64.539.199

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЭФИРАРОМАТИЧЕСКОГО ФРАГМЕНТА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРАХ¹

© 1996 г. Л. Л. Бурштейн, Т. И. Борисова, В. П. Малиновская, С. В. Жуков,
Т. П. Степанова, Д. Н. Асиновская, С. С. Скороходов

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

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Методом диэлектрической релаксации проведено исследование молекулярной подвижности в растворах линейных полиэфиров с короткими силоксановыми связями и в растворах полидиметилсилоксана. Показано, что введение объемных заместителей в центральную часть эфирароматического фрагмента приводит к увеличению времени релаксации трех переходов, отражающих разные виды внутримолекулярного движения. Путем сопоставления результатов исследования молекулярной подвижности в растворах и в блоке предложен механизм локального движения в полиэфирах и установлены факторы, влияющие на кинетическую гибкость полимеров.

Исследование молекулярной подвижности в линейных полиэфирах является необходимым этапом изучения упорядоченного состояния в полимерах данного класса [1 - 3]. Информация о влиянии внутри- и межмолекулярных взаимодействий на различные формы молекулярной подвижности может быть получена при исследовании диэлектрической релаксации. Используя этот метод, можно провести исследование полимера как в растворе, так и в блоке, и проанализировать мелкомасштабные и крупномасштабные формы движения. Возможность сопоставления результатов исследования в растворе и в блоке позволяет подойти к оценке влияния межмолекулярного взаимодействия на молекулярную подвижность и образование упорядоченных структур.

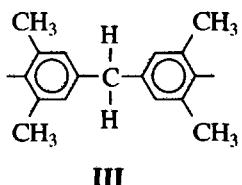
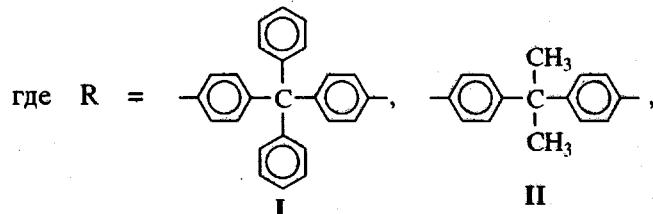
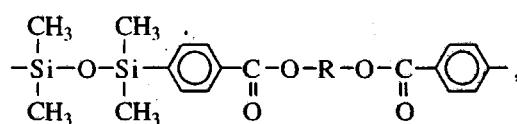
Ранее при изучении диэлектрической релаксации в растворах гребнеобразных полимеров было рассмотрено влияние строения боковых цепей на процессы структурной организации, которые предшествуют образованию упорядоченного состояния в кристаллических гребнеобразных и ЖК-полимерах [4 - 6].

Исследование этих явлений в линейных ароматических полиэфирах затруднено вследствие их плохой растворимости. В настоящее время синтезированы растворимые в слабополярных растворителях (толуол, бензол и т.п.) полиэфиры с силоксановыми связями, моносилареновыми группами и эфирароматическими фрагментами, близкими по структуре к мезогенным группам ЖК-полимеров. Данные полиэфиры можно рассматривать как модельные соединения, исследо-

вание которых дает возможность расширить представления о кинетических процессах, характерных для данного класса полимеров.

В связи с проблемой упорядоченности в этих полимерах представляется целесообразным изучение механизма подвижности не только в блоке [7, 8], но и в растворах. Проведенные ранее исследования диэлектрической релаксации в растворах кремнийорганических полиэфиров позволили высказать определенные предположения о механизме молекулярной подвижности в этих системах [9]. Изучение ряда полиэфиров с другим химическим строением эфирароматического фрагмента является целью настоящей работы.

Структурная формула кремнийорганических полиэфиров, изученных в настоящей работе, представлена ниже.



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08230).

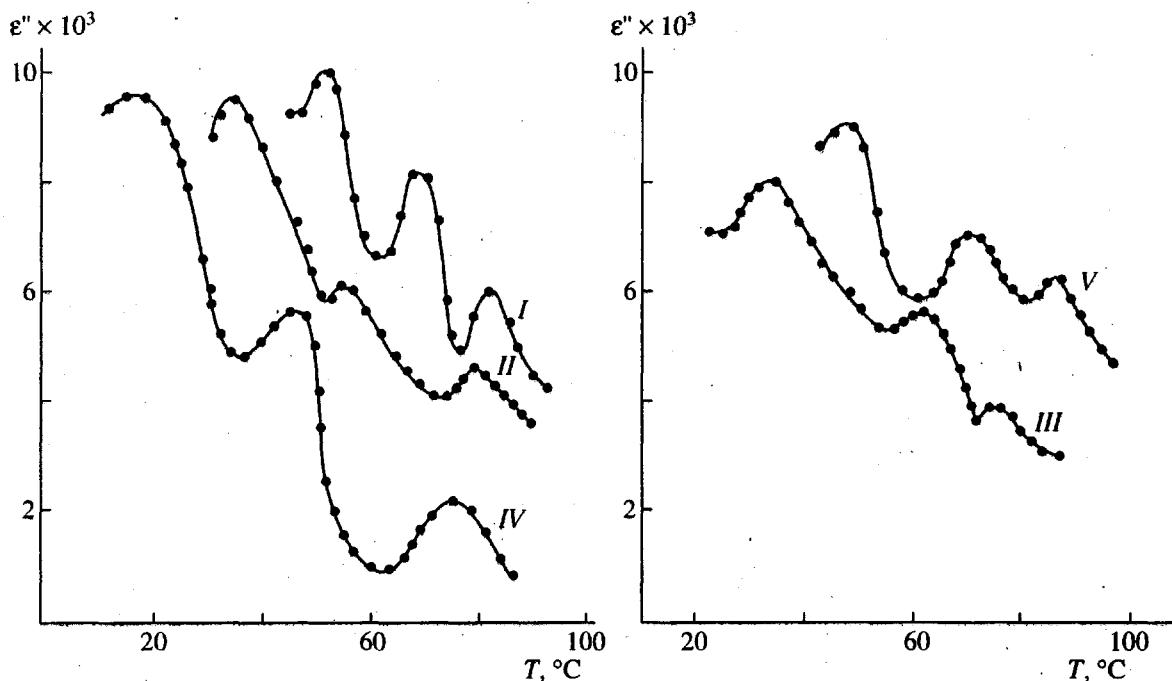
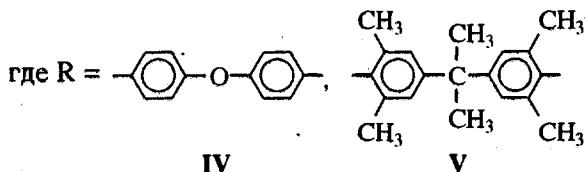


Рис. 1. Зависимость ϵ'' от температуры для 3%-ных растворов полиэфиров I - V в толуоле. $f = 67$ МГц.

Для обобщения некоторых выводов о влиянии строения мостиковой группы эфирапоматического фрагмента на диэлектрическую релаксацию в растворе были использованы данные, полученные нами ранее [10] для полиэфиров,



Синтез полимеров описан в работе [10]. Кроме того, было проведено исследование диэлектрической поляризации в растворе полидиметилсилоксанового каучука, так как молекулярная подвижность в растворах ПДМС данным методом ранее не изучалась. Необходимость исследования диэлектрической релаксации в растворах ПДМС обусловлена тем, что системы I - V представляют собой регулярные сополимеры с двумя полярными фрагментами – силоксановым и эфирапоматическим. Поэтому исследование гомополимера ПДМС может дать информацию о возможном вкладе в общую релаксацию слабо полярного силоксанового фрагмента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование диэлектрической релаксации в растворах проводились в толуоле в интервале температур 190 - 353 К и частот 1.5 $\times 10^3$ - 7 $\times 10^7$ Гц. Методика измерений описана в работе [9]. Времена релаксации τ определяли по темпера-

турно-частотным зависимостям фактора диэлектрических потерь ϵ'' из соотношения $\tau = 1/2\pi f_{\max}$, где f_{\max} – частота, при которой ϵ'' приходит через максимум.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость ϵ'' от температуры на частоте 67 МГц для полимеров I-V. Общим для всех изученных полиэфиров является наличие трех процессов диэлектрической релаксации (процессы 1, 2, 3), отражающие три вида подвижности в макромолекулах данной структуры.

На рис. 2 представлена зависимость времен релаксации от обратной температуры для полимеров I и II, из которой были определены τ и энергия активации U для соответствующих релаксационных переходов. Полученные значения τ и U приведены в таблице и сопоставлены с данными для полимера IV, в структуре которого отсутствуют объемные заместители.

Как отмечено в работе [9], независимость параметров релаксации от ММ, а также их абсолютные значения указывают на локальный механизм всех трех типов молекулярного движения. В то же время из рис. 1 и таблицы видно, что изменение структуры центральной части эфирапоматического фрагмента приводит к изменению параметров всех трех релаксационных переходов. Так, замена кислорода в центральной части R (полиэфир IV) на атом углерода с двумя объемными фенильными радикалами (полимер I) или с

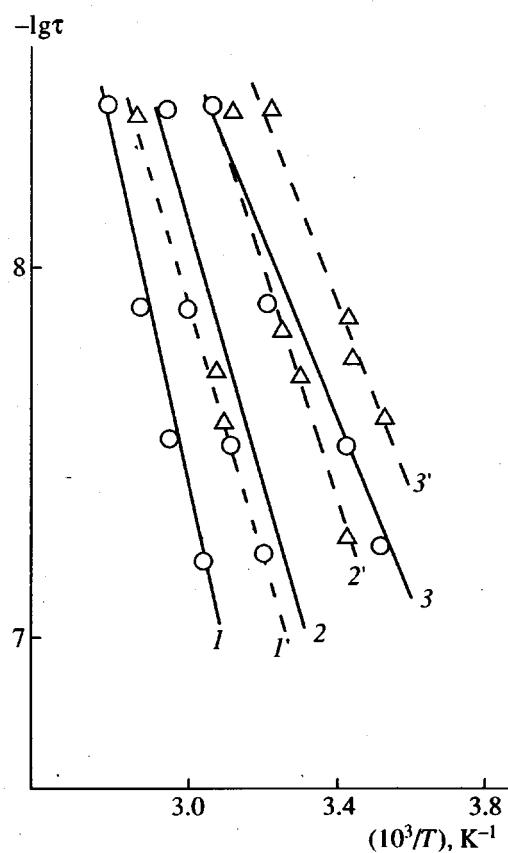


Рис. 2. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для растворов полиэфиров I (I - 3) и II (I' - 3') в толуоле.

двумя метильными группами (полимер II) приводит к возрастанию τ и U процессов 1 - 3 (рис. 1 и 2, таблица). При этом введение двух фенильных радикалов способствует большему увеличению значений τ и U , чем двух метильных.

Аналогичный эффект увеличения времен релаксации имеет место при замене мостиковой группы CH_2 в полимере III на объемную группу $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ в полимере V. Это следует из рис. 3, на котором представлены зависимости $\lg \tau - 1/T$ наблюдавшихся релаксационных процессов для образцов III и V. Из рис. 3 также видно, что замена группы CH_2 на $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ в центральной части эфир-

Параметры молекулярной подвижности полиэфиров в растворе

R	τ , нс ($T = 20^\circ\text{C}$)			U , кДж/моль		
	процесс			процесс		
	1	2	3	1	2	3
I	630	125	13	87	61	50
II	225	40	8.5	68	59	52
IV	70	12	4	44	37	29

ароматического фрагмента в большей части связывается на изменении параметров процесса 3.

Таким образом, изменение стерических условий путем введения массивных заместителей в мостиковую группу эфирапоматического фрагмента приводит к увеличению значений τ всех трех процессов, которые отражают внутримолекулярную подвижность в цепях кремнийорганических полиэфиров.

Ранее [9] при исследовании кремнийорганических полиэфиров были высказаны предположения о механизме подвижности полярных групп полиэфирного фрагмента. Однако учитывая то обстоятельство, что макроцепи данных систем представляют собой регулярно чередующиеся сополимеры с двумя полярными компонентами, нельзя заранее исключить возможный вклад слабополярного силоксанового фрагмента в релаксационное поведение изучаемых полимеров. С этой целью, как указывалось выше, было проведено исследование диэлектрической релаксации в растворах ПДМС с $M = 2 \times 10^6$. Концентрация ПДМС в толуоле составляла 20%, поскольку надежное измерение диэлектрических потерь в растворах слабополярного ПДМС возможно только при больших концентрациях.

На рис. 4 приведены температурные зависимости $\lg \tau - 1/T$ раствора ПДМС в толуоле на различных частотах. Видно, что в используемом температурно-частотном интервале наблюдается релаксационный процесс, параметры которого можно определить из зависимости $\lg \tau - 1/T$ (рис. 5). Для раствора ПДМС в толуоле $\tau = 2.5 \times 10^{-9}$ с при 20°C и $U = 36$ кДж/моль. Значения параметров обсуждаемого процесса свидетельствуют о том, что в цепях ПДМС реализуется движение локального типа, связанное с полярной последовательностью $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Как известно [11], в растворах сополимеров с полярными компонентами наблюдаются локальные релаксационные процессы, характеризующие подвижность каждого компонента. Таким образом, можно предположить, что один из трех релаксационных переходов в рассматриваемых кремнийорганических полиэфирах связан с подвижностью в силоксановой развязке. Однако кинетические параметры этого процесса должны отличаться от параметров процесса в растворе ПДМС, так как внутримолекулярное взаимодействие и заторможенность внутреннего вращения, которые определяют τ и U в сополимере, отличаются от гомополимера и в общем случае зависят от количественного состава сополимера. Учитывая большую гибкость связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, можно предположить, что процесс с наименьшими значениями τ (процесс 3) характеризует подвижность данного элемента цепи. Как было показано выше, увеличение стерического торможения в полиэфирах вызывает изменение параметров

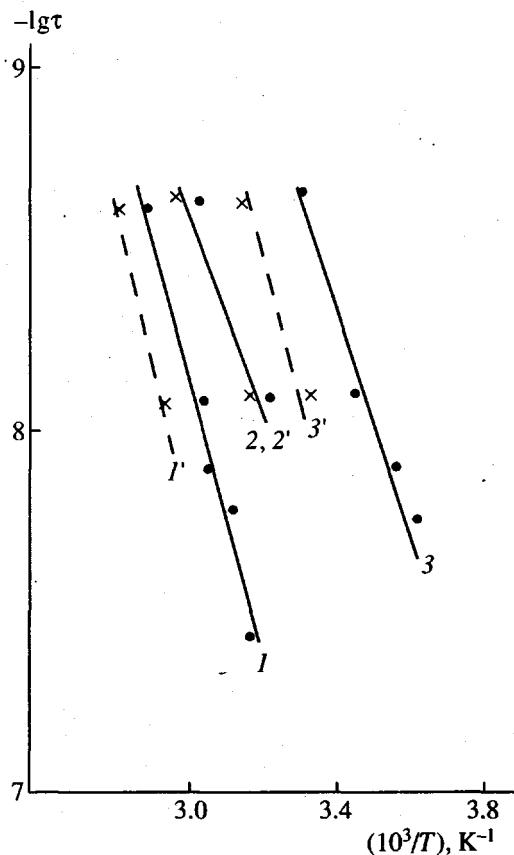


Рис. 3. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для полиэфиров III (1 - 3) и V (1' - 3').

всех трех релаксационных переходов, наблюдаемых в данных системах. Поэтому параметры локального процесса, характерного для подвижности слабополярной группы Si-O-Si, должны также отличаться в гомополимере ПДМС и в кремнийодержащих полиэфирах с различной структурой центральной части полиэфирного фрагмента R.

На рис. 5 представлены зависимости $1g\tau - 1/T$ для процесса 3 в полиэфирах с различным строением эфирароматического фрагмента. Из рис. 5 и таблицы видно, что увеличение объема мостиковой группы от простого эфирного кислорода (полиэфир IV) до двух метильных групп (полиэфир II) и двух фенильных групп (полиэфир I) приводит к возрастанию τ от 4 нс до 8.5 и 13 нс при 20°C соответственно. Наиболее близким к значению τ в ПДМС ($\tau = 2.5$ нс) оказывается время релаксации процесса 3 в линейном полиэфире IV с шарнирным кислородом ($\tau = 4$ нс). Следовательно, введение объемных заместителей в центральную часть эфирароматического фрагмента способствует уменьшению кинетической гибкости силоксановой связки полиэфиров.

Два других процесса диэлектрической релаксации отражают кинетические свойства эфир-

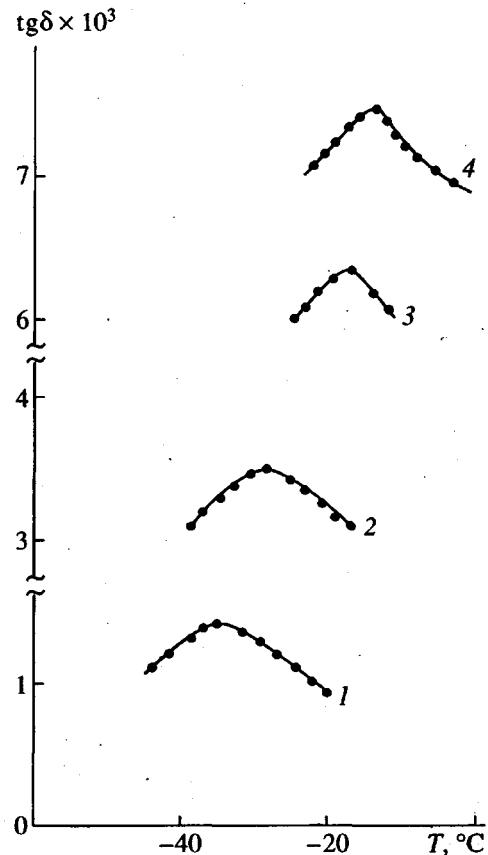


Рис. 4. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры в 20%-ных растворах ПДМС в толуоле при частоте 1.5 (1), 3.8 (2), 7.0 (3) и 8.4 МГц (4).

ароматического фрагмента. Как указывалось ранее в работе [9], отличие в параметрах этих двух процессов может быть обусловлено разными размерами корреляции полярных сложно-эфирных групп. Представляется важным сопоставить результаты исследования локальных форм движения в линейных кремнийорганических полиэфирах в растворе и в блоке. В работах [7 - 9] установлено, что для данного класса полимеров в блоке ниже температуры стеклования наблюдается два процесса релаксации дипольной поляризации, отражающие два типа движения эфирароматического фрагмента. Отсутствие третьего локального процесса, связанного с подвижностью слабополярной гибкой связи Si-O-Si, можно объяснить тем, что область данного релаксационного перехода должна быть сдвинута к температурам ниже -160°C и, следовательно, в используемом частотно-температурном диапазоне экспериментально не наблюдается. Исследование диэлектрической релаксации гомополимера ПДМС также не дает информации о процессах локального типа и позволяет наблюдать только крупномасштабное движение, реализуемое выше температуры стеклования [12]. Наиболее

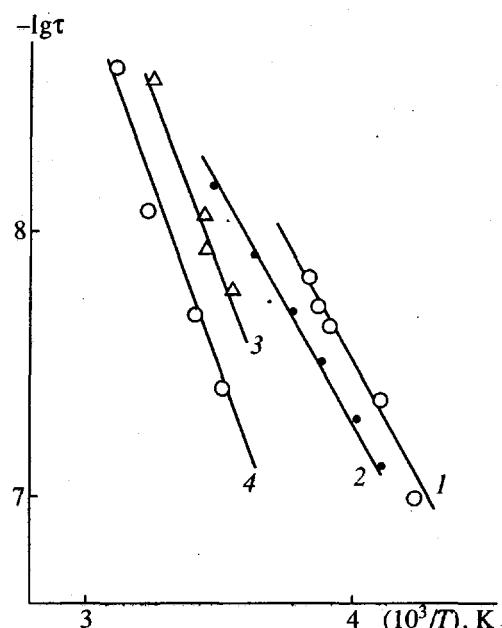


Рис. 5. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для ПДМС (1) и процесса 3 в растворах полиэфиров IV (2), II (3) и III (4).

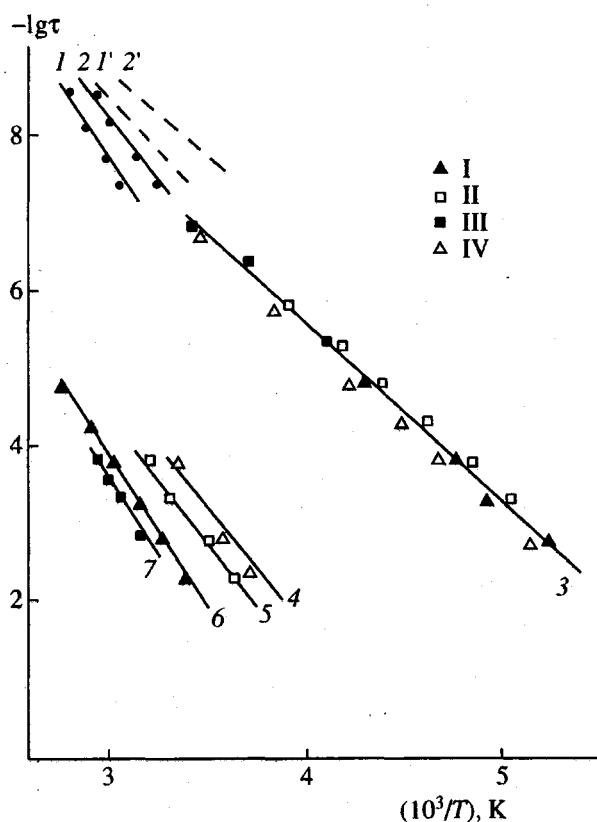


Рис. 6. Зависимость времени релаксации от обратной температуры локальных процессов β_1 и β_2 в блоке [7] и процессов в растворе (подвижность эфирагоматического фрагмента). Растворы: 1, 2 – полимер I; 1', 2' – полимер IV. Блок: 3 – процесс β_2 ; 4 - 7 – процесс β_1 .

интересным является сопоставление закономерностей двух локальных процессов, которые связаны с подвижностью эфирагоматического фрагмента и наблюдаются как в растворе, так и в блоке.

Специфической особенностью структуры изученных полиэфиров является то, что в эфирагоматическом фрагменте имеется одна полярная группировка (сложноэфирная). Наблюдаемые локальные процессы 1, 2 (рис. 6) в растворе и β_1 , β_2 в блоке связаны с движением одной и той же полярной группы COO, но с разной степенью внутрицепной корреляции этого движения в зависимости от динамического состояния цепи.

Ранее было показано [7, 8], что времена релаксации наиболее быстрого процесса дипольной поляризации β_2 в блочном полимере (рис. 6) практически не зависят от строения эфирагоматического фрагмента и характеризуются для всех полимеров $\tau \sim 2 \times 10^{-7}$ с при 20°C и $U \sim 45$ кДж/моль. Это позволило предположить, что рассматриваемый процесс в блоке сильно локализован, определяется только молекулярным близкодействием и связан с движением группы $\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}$.

В то же время кинетические параметры и интенсивность локального процесса с большими значениями τ (β_1 , рис. 6) зависят от полярности и стерического строения эфирагоматического фрагмента. Времена релаксации данного процесса в полиэфирах с объемными группами в R значительно больше таковых в полимерах без объемных и полярных заместителей. Полученные закономерности позволили предположить, что в локальном процессе β_1 участвуют те же полярные группы, но их движение коррелировано с центральной частью эфирагоматического фрагмента. Соответствующая подвижность появляется с началом π -флиппинга ароматических колец.

На рис. 6 также представлены зависимости $\lg \tau - 1/T$ для рассматриваемых полиэфиров в растворе (процессы 1 и 2, характеризующие движение в эфирагоматическом фрагменте). Сопоставление параметров молекулярного движения в эфирагоматическом фрагменте в растворе и в блоке позволяет установить специфику динамических свойств макромолекул и влияние на них межцепного взаимодействия, характерного для блока.

Для раствора в отличие от блока параметры обоих видов движения эфирагоматического фрагмента зависят от строения центральной части R (рис. 2 и 3, таблица). При этом при переходе от линейного полиэфира IV к полимерам I и II с объемными заместителями отличие в значениях τ локальных процессов 1 и 2 достигает одного порядка по величине. Однако, как следует из рис. 6, времена релаксации низкотемпературного про-

цесса в блоке β_2 близки к значениям τ этого же движения в растворе (процесс 2), что свидетельствует о слабой зависимости данной внутримолекулярной подвижности от межмолекулярного взаимодействия.

Для более медленного движения (процесс 1 в растворе и β_1 в блоке) различие значений τ в растворе и блоке составляет более четырех порядков по величине. Это указывает на сильное влияние межмолекулярного взаимодействия на этот вид подвижности. В общем случае механизмы локального движения в рассматриваемых полиэфирах, существующие в блоке, должны реализовываться также и в растворе. Но при этом необходимо учитывать особенности, обусловленные отсутствием сильных межмолекулярных взаимодействий в растворе и наличием в нем кинетически гибкой полимерной цепи по сравнению с "замороженной" макромолекулой в блоке, особенно ниже температуры стеклования.

В связи с этим естественно предположить, что процесс 2 в растворе и β_2 в блоке определяется движением сложноэфирной группы с прилежащим фенильным радикалом, граничащим с силоксановой связью. Вращение относительно связи $C_{\text{аром}}-C_{\text{эф}}$ не реализуется [13]. Однако в отличие от блока параметры данного процесса в растворе зависят от строения эфирароматической группировки. Это можно объяснить тем, что при наличии кинетически гибкой полимерной цепи в растворе условия внутреннего вращения, определяющие локальное движение данного участка, зависят от химического строения повторяющегося звена цепи. Это приводит к увеличению τ процесса 2 при нагружении центральной части R объемными группами, затрудняющими внутреннее вращение в цепи. В блоке ниже T_c локальное движение того же участка цепи зависит только от ближайшего окружения. Поэтому наличие объемных заместителей в R заметным образом не меняет значений τ и U в блоке. Практическое совпадение параметров процесса β_2 в блоке для систем с различным строением эфирароматического фрагмента свидетельствует о том, что движение полярной группы $\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ определяется только ближайшим окружением. Это подтверждает высказанное в работе [7] предположение о большой локализации данного процесса.

Наличие процесса 1 в растворе и β_1 в блоке можно связать с коррелированным движением $\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ и центральной части R. Предполагается, что в стеклообразном состоянии реализация этого движения требует одновременного вращения фенильных колец в центральной части эфирароматического фрагмента (π -флипов). Известно, что такого рода вращение имеет сильную

зависимость от межцепных взаимодействий, поскольку в движении участвует достаточно протяженный, массивный фрагмент, и требует локального разрыхления структуры [14 - 16]. Поэтому в блоке лишь некоторая доля фенильных колец совершает π -флипы [17]. Сильная зависимость данного вида движения от межмолекулярного взаимодействия объясняет расхождение на 4 порядка значений τ для блока и раствора, так как в последнем межцепные взаимодействия предельно ослаблены.

Таким образом, в растворе и стеклообразном состоянии в аморфных линейных полиэфирах с короткой силоксановой связью ориентация полярного кинетического элемента $\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ в электрическом поле осуществляется в результате двух типов внутримолекулярного движения. Быстрый процесс соответствует локальной подвижности и определяется только молекулярным взаимодействием ближнего порядка.

Дополнительная ориентация достигается в процессе второй (медленной) формы движения, коррелированного с центральной частью эфирароматического фрагмента. В данном случае времена релаксации соответствующей дипольной поляризации определяются не только внутри-, но и межмолекулярными взаимодействиями, и потому существенно выше в блоке, чем в растворе. Особенno следует подчеркнуть, что изменение структуры эфирароматического фрагмента при введении объемных групп в его центральную часть приводит к уменьшению кинетической гибкости всех элементов изолированной цепи, включая и силоксановую связь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borisova T.I., Fridrikh S., Gotlib Yu., Medvedev G., Nikonorova N., Skorokhodov S., Zuev V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 72. P. 67.
2. Zuev V.V., Smirnova G.S., Nikonorova N.A., Borisova T.I., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. S. 2865.
3. Зуев В.В., Смирнова Г.С., Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Скорокходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 898.
4. Борисова Т.И., Степанова Т.П., Фрейдзон Я.С., Бурштейн Л.Л., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1754.
5. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2115.
6. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2122.
7. Zhukov S.V., Burshtein L.L., Malinovskaya V.P., Asinovskaya D.N., Skorokhodov S.S. Book of Abstracts of the International Conference on Advanced Polymer Materials. Dresden, Germany, 1993. P. 151.

8. Zhukov S.V., Burshtein L.L., Malinovskaya V.P., Asinovskaya D.N., Skorokhodov S.S. Book of Abstracts of 35th IUPAC International Symposium "MacroAkron-94". Akron, USA, 1994. P. 977.
9. Буриштейн Л.Л., Степанова Т.П., Малиновская В.П., Жуков С.В., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1387.
10. Скороходов С.С., Асиновская Д.Н., Григорьев А.Н., Волков А.Я., Лукасов С.В., Савенков А.Д., Жуков С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 237.
11. Mashimo S., Nakamura H., Chiba A.J. // Chem. Phys. 1982. V. 76. № 12. P. 6342.
12. Muggins C.M., Pierre L., Bueche A. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 9. P. 1304.
13. Dumais J., Cholli A., Jelinski L., Hedrick J.L., McGrath Y.E. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1884.
14. Ngai K.L., Rendell R.W., Yee A.F., Plazek D.J. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 61.
15. Jho L., Yee A.F. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 1905.
16. David L., Etienne S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 17. P. 4302.
17. Poliks M.D., Schaefer G. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 14. P. 3426.

Molecular Mobility in Organosilicon Polyesters: Interplay with the Structure of Aromatic Ester Fragment

**L. L. Burshtein, T. I. Borisova, V. P. Malinovskaya, S. V. Zhukov,
T. P. Stepanova, D. N. Asinovskaya, and S. S. Skorokhodov**

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

Abstract – Molecular mobility in solutions of linear polyesters with short siloxane spacers and in solutions of polydimethylsiloxane was examined in dielectric relaxation studies. It was demonstrated that incorporation of bulky substituents into the central part of an aromatic ester fragment increased the relaxation times of the three transitions reflecting different types of intermolecular motion. Comparison of the results of the studies of molecular mobility in solutions and in bulk led to a mechanism that described the local mobility in polyesters; factors affecting the kinetic flexibility of polymers were identified.