

УДК 541.64:539.199

ЛОКАЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭФИРАХ С СИЛАРЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ¹

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

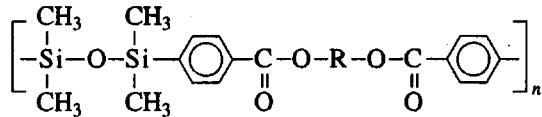
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 27.01.95 г.

Диэлектрическим методом проведено исследование молекулярной подвижности в аморфных линейных полиэфирах с короткой силоксановой связью и ароматической последовательностью различной структуры. Обнаружено три диэлектрических перехода: α , β_1 и β_2 , которые отражают движение разных участков полимерной цепи. Установлено влияние строения центральной части эфирароматического фрагмента на параметры локальной подвижности. Предложен механизм наблюдаемого внутримолекулярного движения.

Исследование локальных форм молекулярной подвижности полимеров имеет важное значение, так как позволяет получить информацию о связи между структурой и динамикой отдельных фрагментов полимерной цепи.

В настоящей работе диэлектрическим методом изучена молекулярная подвижность в кремнийорганических полиэфирах, общая структурная формула которых такова:



Макроцепь полиэфиров построена из двух чередующихся полярных фрагментов: силоксанового и эфирароматического. Строение последнего варьируется за счет введения в его центральную часть R объемных и полярных группировок (таблица). Синтез и некоторые свойства исследованных полимеров описаны в работе [1].

Данные полимеры не проявляют ЖК-свойств [1], однако могут быть рассмотрены как соединения, моделирующие структуру мезоморфных линейных полиэфиров, так как мономерные звенья этих соединений содержат гибкую силоксановую связь и жесткую ароматическую последовательность, в ряде случаев близкую по структуре к мезогенным фрагментам известных ЖК-полимеров. При этом регулярное чередование жестких и гибких элементов полимерной цепи должно предопределять реализацию различных типов внутримолекулярного движения.

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

В отличие от синтезированных ранее кремнийсодержащих ЖК-полимеров [2–4] данные системы имеют более короткую силоксановую последовательность Si—O—Si. Полимеры такого строения могут быть условно отнесены к недавно открытому подклассу кремнийорганических полимеров – полисиларенам, содержащим группировку Si——Si [5]. Наша задача состояла в оценке влияния перечисленных выше структурных особенностей полимеров на параметры их молекулярной подвижности. При этом различия в строении R (таблица) позволяют дифференцировать влияние отдельных структурных фрагментов на молекулярную динамику.

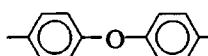
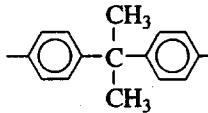
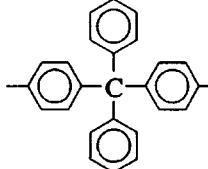
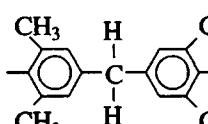
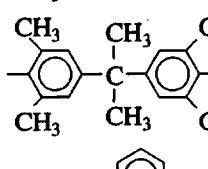
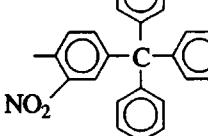
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэлектрические потери $\tg \delta$ измеряли в диапазоне частот 10^2 – 10^7 Гц при -150 ... $+250^\circ\text{C}$ на приборах TR-9701 и BM-560. Образцы в виде пленок толщиной ~50 мкм получали путем прессования при 180 – 220°C . Использовали прижимные электроды диаметром 20 мм. Измерения проводили в вакуумированных ячейках при давлении 1.33 Па. Параметры диэлектрической релаксации (время релаксации τ , энергия активации U) находили известным способом из соотношений $\tau = \tau_0 e^{U/kT}$, $\tau = 1/2\pi f_{\max}$, где f_{\max} – частота, при которой $\tg \delta$ проходит через максимальное значение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости диэлектрических потерь от температуры на различных частотах для систем I, II, V и VI (таблица). Анало-

Строение центральной части эфирароматического фрагмента R

Полиэфир	R
I	
II	
III	
IV	
V	
VI	

гичные зависимости получены и для других исследованных полимеров.

Для рассматриваемых полимеров наблюдаются три диэлектрических перехода, имеющие релаксационную природу. В аморфных полимерах I–VI выше температуры стеклования T_c (которая находится в интервале 100–140°C) фиксируется процесс релаксации дипольной поляризации, обусловленный подвижностью сегментального типа (α -процесс). Обращает на себя внимание тот факт, что для полиэфира V пик α -перехода имеет высокотемпературное плечо (рис. 1в, кривая 5). Это может свидетельствовать о существовании выше T_c еще одного релаксационного процесса α' . Два релаксационных перехода α и α' выше T_c наблюдали ранее только для ЖК-полимеров (гребнеобразные [6, 7] и ЖК-эфиры целлюлозы [8]). В настоящее время нет единой точки зрения на природу α' -релаксации, которая может быть, в частности, связана с определенной упорядоченностью в мезоморфных полимерах. Полученные для полиэфира V экспериментальные результаты также не позволяют сделать каких-либо выводов о механизме α' -процесса, однако они расши-

ряют круг полимеров, для которых это явление наблюдается.

Ниже T_c обнаружено два процесса релаксации дипольной поляризации – β_1 и β_2 , проявляющиеся на зависимости $\text{tg } \delta(T)$ в виде двух взаимно перекрывающихся пиков различной высоты (рис. 2). Соотношение интенсивностей пиков β_1 - и β_2 -процессов зависит от структуры полиэфира. Так, например, для полимеров I и II (рис. 2, кривые 1 и 2) β_2 -процесс характеризуется большей высотой пика, чем β_1 -переход. Для полимеров IV–VI (рис. 2, кривые 3–5) имеет место обратное соотношение интенсивностей пиков β_1 - и β_2 -процессов: значительно более интенсивным является пик β_1 -перехода.

Рассмотрим влияние изменений в структуре эфирароматического фрагмента на параметры локальных процессов β_1 и β_2 .

На рис. 3 приведены зависимости времен релаксации от обратной температуры для процессов β_1 и β_2 в исследованных полимерах. Соответствующие β_1 - и β_2 -переходам зависимости $\lg \tau(1/T)$ для всех полимеров группируются в двух раздельных областях. При этом область β_2 -переходов имеет следующие параметры: $\tau_{\beta_2} \sim 10^{-7}$ с (20°C) и $U \sim 40$ –50 кДж/моль, а для β_1 -переходов $\tau_{\beta_1} \sim 10^{-1}$ – 10^{-4} с при $U = 60$ –100 кДж/моль. Следовательно, времена релаксации τ_{β_1} и τ_{β_2} локальных процессов для одного и того же полимера могут отличаться по величине на 3–6 порядков.

Из представленных на рис. 3 данных также видно, что зависимости параметров локальных процессов β_1 и β_2 от структуры эфирароматического фрагмента различны. Так, введение в эфирароматический фрагмент R объемных заместителей, изменяющих стерические условия вращения полярных групп (полимеры III–VI), практически не влияет на время релаксации β_2 -процесса.

Те же структурные изменения, однако, существенно меняют параметры процесса β_1 . Из рис. 3 видно, что последовательное добавление объемных групп в R сопровождается возрастанием τ и U процесса β_1 . При этом τ процесса β_1 увеличивается от $\sim 10^{-4}$ с в полимере I до $\sim 10^{-2}$ с в полимере V.

Влияние диполь–дипольного взаимодействия на локальное движение было рассмотрено на примере полимеров III и VI; последний содержит группы NO_2 в центральной части фрагмента R (таблица). Из рис. 3 следует, что введение объемных полярных нитрогрупп также практически не изменяет параметры β_2 -процесса. Вместе с тем оно приводит к увеличению времени релаксации β_1 -процесса на ~ 1 порядок. Таким образом, полимер VI с объемными и полярными группами в R

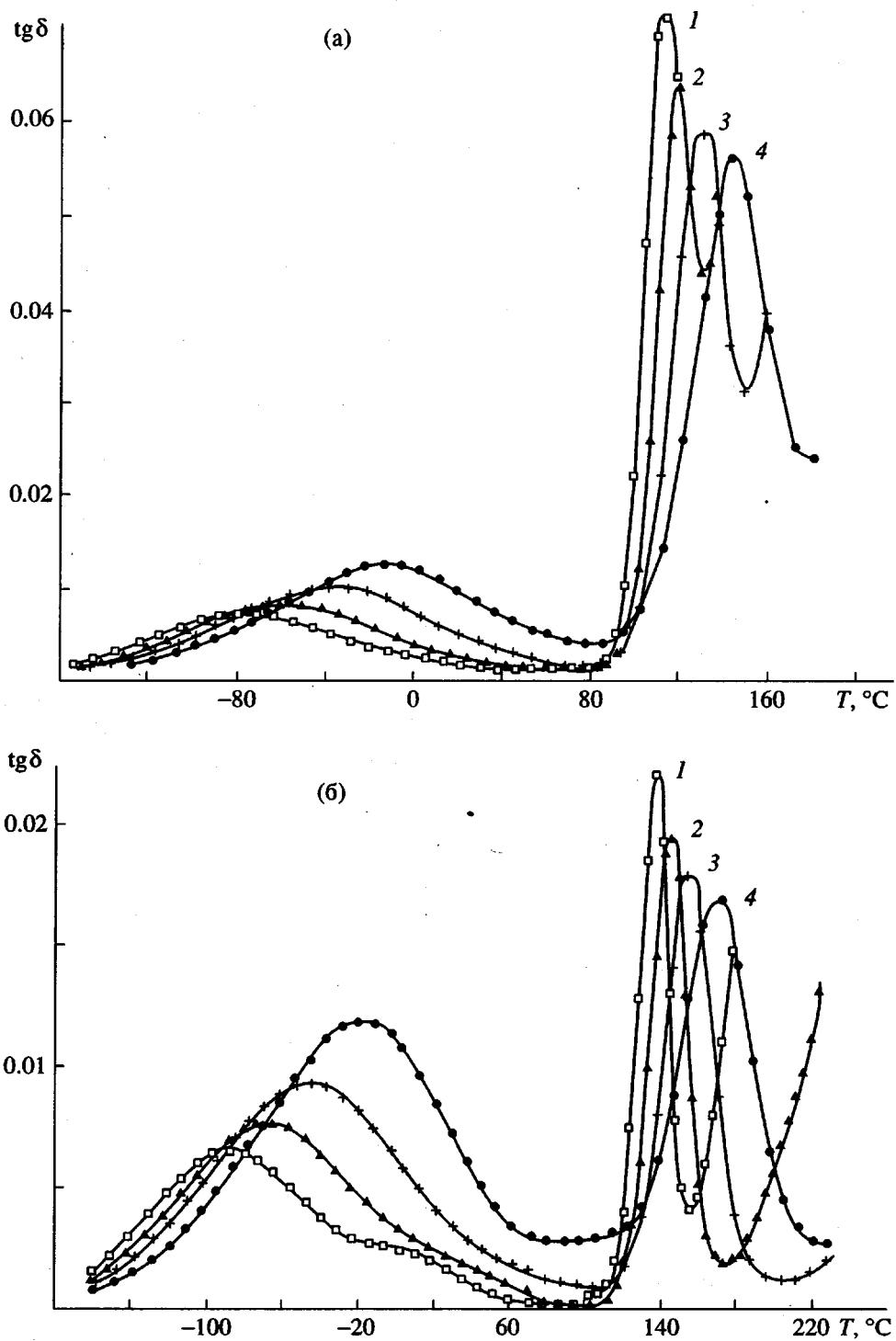


Рис. 1. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры при частоте 0.1 (1), 1 (2), 10 (3), 100 (4) и 1000 кГц (5) для полиэфиров I (а), II (б), V (в) и VI (г).

имеет самые высокие значения τ и U для β_1 -перехода среди всех систем, исследованных в настоящей работе.

Анализ литературных данных по диэлектрической релаксации в линейных полиэфирах с развязками различной структуры [3, 9, 10] и без раз-

вязок [11, 12] показывает, что во всех таких полимерах в одном и том же интервале температур и частот наблюдается диэлектрический переход, параметры которого по величине близки к значениям τ и U процесса β_2 в системах I–VI. Это обстоятельство свидетельствует о том, что обсуждае-

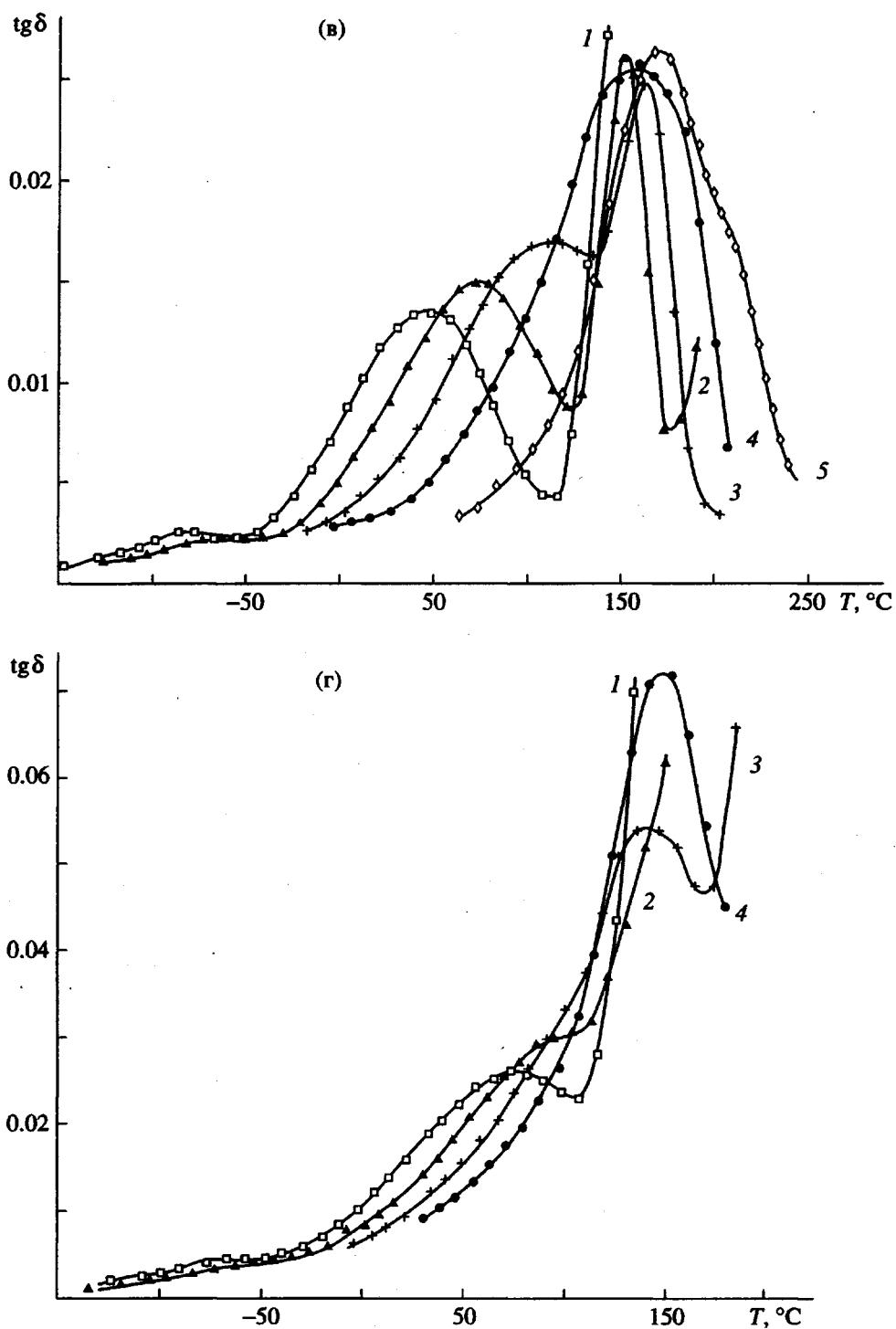


Рис. 1. Окончание.

мый диэлектрический переход обусловлен подвижностью эфирароматического фрагмента. Можно предположить, что процесс, связанный с локальным движением более гибкого силоксанового фрагмента, должен проявляться в области еще более низких температур, поэтому в исполь- зуемом в работе температурно-частотном диапа- зоне процесс экспериментально не наблюдается.

Полученные экспериментальные данные и их сопоставление с результатами исследования молекуллярной динамики в линейных полиэфирах позволяют высказать некоторые предположения о механизме локальной подвижности в исследуемых системах.

Как видно из рис. 3, характерной особенностью β_2 -процесса является слабая зависимость его

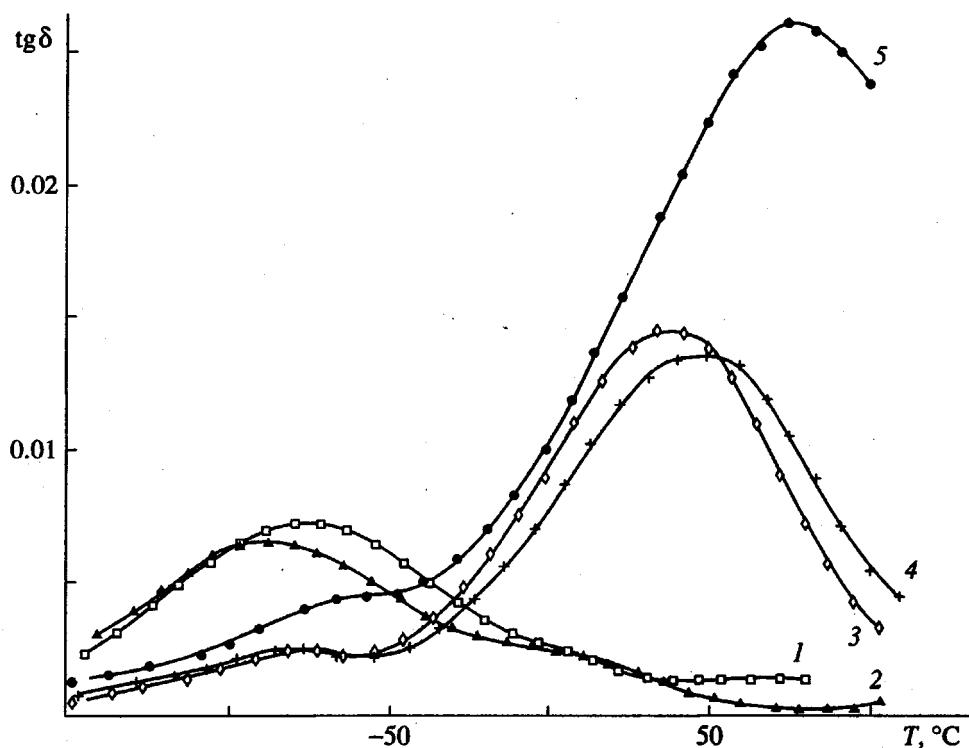


Рис. 2. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры при частоте 100 Гц для полиэфиров I (1), II (2), VI (3), V (4) и VI (5).

параметров от структуры мостиковых групп, а также от полярности и объема заместителей центрального фрагмента К. Это обстоятельство в совокупности с малыми временами релаксации и низкой энергией активации процесса β_2 свидетельствует о сильной его локализации, характерной для полимеров, содержащих подвижную группировку COO. При этом величина τ определяется подвижностью участка цепи, присоединенного непосредственно к данной группировке [12].

Локализация движения в пределах фрагмента $\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}$ объясняет слабую зависимость параметров β_2 -процесса от всех структурных изменений, которые происходят вне этой группы, в нашем случае в центральной части эфирароматического фрагмента.

О сильной локализации процесса β_2 свидетельствует и тот факт, что его времена релаксации приближаются к величинам τ , найденным для растворов тех же полимеров [13]. Различия в значениях τ_{β_2} для кремний содержащих полиэфиров в растворе и в блоке не превышают одного порядка. Это свидетельствует о том, что в данных полимерах β_2 -процессы определяются в основном молекулярным близкодействием.

Как уже отмечалось, иные закономерности наблюдаются для локального процесса β_1 : любые вариации в структуре R, приводящие к измене-

нию стерических или полярных взаимодействий, оказывают влияние на его параметры.

Кроме того, величина τ_{β_1} в блоке на несколько порядков больше, чем τ соответствующего локального процесса в растворе того же полимера. Например, при 20°C для полиэфира V в блочном состоянии $\tau_{\beta_1} = 2 \times 10^{-2}$ с, тогда как для самого за-

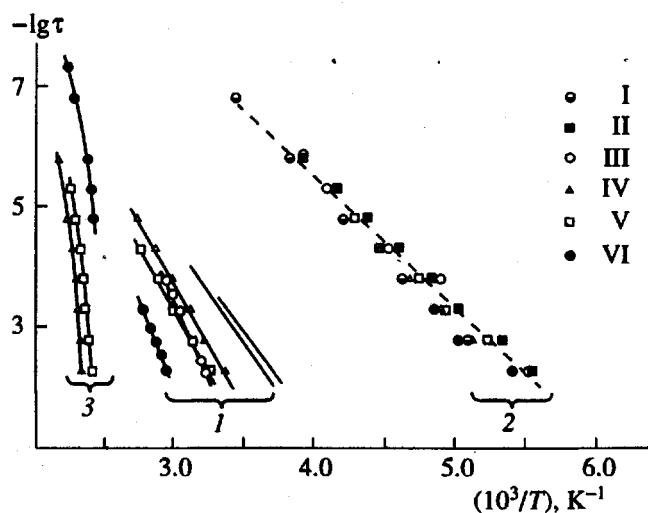


Рис. 3. Зависимость логарифма времени релаксации от обратной температуры для локальных процессов β_1 (1) и β_2 (2), а также для α -процесса (3). Номера точек соответствуют номерам полиэфиров в таблице.

торможенного процесса релаксации в растворе $\tau \sim 10^{-7}$ с [14]. Таким образом, одно из самых принципиальных различий между процессами β_1 и β_2 в данных полиэфирах заключается в том, что один из них (β_2) определяется только внутримолекулярными взаимодействиями, в то время как другой зависит как от внутримолекулярных, так и от межцепных взаимодействий.

При рассмотрении релаксационных явлений ниже T_c в работах [15–17] высказывалась подобная точка зрения на характер локальных процессов. Для полиарилэфиркетонов [18–20] показано, что на релаксационные процессы, контролируемые межмолекулярными взаимодействиями, оказывают влияние отжиг и изменение морфологии, приводящие к изменениям в окружении релаксирующего фрагмента. В связи с этим можно отметить, что в изучаемых в настоящей работе полиэфирах β_1 -процесс наиболее ярко проявляется в полимерах IV–VI, содержащих объемные заместители в эфирароматической последовательности; введение таких заместителей должно приводить к разрыхлению структуры полимера и изменению стерических взаимодействий.

Из рис. 3 видно, что для систем IV–VI параметры β_1 -процесса приближаются к параметрам α -перехода, отражающего сегментальную подвижность полимерной цепи. Это свидетельствует о близости размеров кинетических единиц, движение которых определяет процессы α и β_1 . При интерпретации механизма β_1 -релаксации необходимо учитывать, что ароматические кольца в макроцепи кроме малоамплитудных колебаний при низких температурах вблизи комнатной температуры совершают вращательные переходы на 180° (π -флипсы) [16, 17, 20, 21]. В работе [16] на примере бисфенол А поликарбоната (полимера, структура которого схожа с эфирароматическим фрагментом изучаемых в данной работе систем) анализируется связь π -флиппинга с диэлектрической и механической релаксацией. Так как поворот на 180° диэлектрически не активен, авторы предполагают наличие корреляции π -флипов с другими процессами, непосредственно связанными с механическими или диэлектрическими релаксационными явлениями. Из названных работ также следует, что такой вид локального движения как флиппинг зависит от внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Исходя из этого можно предположить, что механизм β_1 диэлектрических переходов, в которых по определению должны участвовать полярные группы, в данном случае сложноэфирные, включает коррелированное движение группировок C(=O)c1ccccc1–COO и части эфирароматического фрагмента R (таблица).

Следует предположить, что появление флипов колец, смежных с группой C(=O)c1ccccc1–COO, обеспечивает дополнительную ориентацию диполей и соответственно появление области дипольной релаксации в температурно-частотном диапазоне, где начинается π -флиппинг.

Таким образом, исследование диэлектрическим методом молекулярной подвижности в кремнийсодержащих линейных полиэфирах показало, что в области стеклообразного состояния проявляются локальные релаксационные процессы, отличающиеся по механизму. Один из них обусловлен подвижностью практически жесткой и плоской группы C(=O)c1ccccc1–COO. Соответствующий процесс дипольной релаксации имеет наименьшие времена и, являясь очень локализованным, управляемый только молекулярным близкодействием. По второму механизму в локальном движении участвуют те же полярные группы C(=O)c1ccccc1–COO вместе с центральными частями эфирароматического фрагмента. Это движение реализуется с началом π -флиппинга ароматических колец и зависит от межмолекулярных взаимодействий и протяженных внутримолекулярных корреляций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Zuev V.V., Smirnova G.S., Nikonorova N.A., Borisova T.I., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem. 1990. В. 191. № 12. С. 2865.
3. Зев В.В., Смирнова Г.С., Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 898.
4. Григорьев А.И., Андреева Н.А., Волков А.Я., Смирнова Г.С., Скороходов С.С., Эскин В.Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1158.
5. Corrin R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 1. P. 187.
6. Colomer F.R., Duenas J.M., Ribbelos J.L., Rienda J.M., Ojeda J.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 1. P. 156.
7. Zentel R., Strobl G., Ringsdorf H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 960.
8. Sato T., Isuiji Y., Kita Y., Fukuda T., Miyamoto T. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 6. P. 4691.
9. Борисова Е.И., Никонорова Н.А., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 584.
10. Жуков С.В., Малиновская В.П., Бурштейн Л.Л., Коршун А.М., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 36.
11. Михайлов Г.П., Эйдельнант М.П. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 2. С. 287.

12. Михайлов Г.П., Эйдельнант М.П. // Высокомолек. соед. 1960. Т.2. № 2. С. 295.
13. Буриштейн Л.Л., Борисова Т.И., Малиновская В.П., Жуков С.В., Степанова Т.П., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 1.
14. 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.
15. Polics M.D., Schaefer J. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 3426.
16. Henrichs P.M., Nicely V.A., Fagerburg D.R. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 14. P. 4033.
17. Ngai K.L., Rendell R.W., Yee A.F., Plazek D.J. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 61.
18. Jho L., Lee A.E. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 1905.
19. David L., Etienne S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 17. P. 4302.
20. Jonas A., Legras R. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 4. P. 813.
21. Roy A.K., Jones A.A., Ingfield P.I. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1356.

Local Molecular Mobility in Linear Polyesters with Silarene Fragments

S. V. Zhukov, L. L. Burshtein, T. I. Borisova, V. P. Malinovskaya,
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 amorphous linear polyesters with short siloxane spacers and different aromatic fragments was studied by dielectric method. Three dielectric transitions (α , β_1 , β_2) were revealed that reflect the motion of various segments of the polymer chain. It was established that the structure of the central part of the aromatic-ester fragment affects the parameters of local mobility. A mechanism of the intramolecular motion is proposed.