

УДК 541.64:543.422.25:532.77

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И ПРОТОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСТВОРАХ И ГЕЛЯХ ТЕРМОТРОПНЫХ ЛИНЕЙНЫХ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРОВ¹

© 1997 г. Т. П. Степанова, Л. Л. Бурштейн, Т. И. Борисова, Е. Р. Гасилова,
В. В. Зуев, С. С. Скороходов

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

Поступила в редакцию 06.06.96 г.
Принята в печать 26.09.96 г.

Исследована диэлектрическая и протонная магнитная релаксация в термотропных линейных полиэфирах, содержащих фумароилбензоатные фрагменты, в умеренно разбавленных растворах и в гелеобразном состоянии. Установлены особенности динамики макроцепей и влияние молекулярной агрегации в зависимости от концентрации полимера в растворе. Показано, что наряду с локальными типами движения, в которых принимают участие малые участки мономерных звеньев, проявляются кооперативные движения ассоциированных мезогенных фрагментов с большими временами релаксации (10^{-6} с) и энергиями активации (100 кДж/моль). Установлено, что в гелеобразном состоянии сохраняются все релаксационные процессы, наблюдавшиеся в растворе.

Исследование релаксации дипольной поляризации линейных полиэфиров с различным строением чередующихся жестких анизодиаметрических фрагментов и кинетически гибких развязок было проведено ранее в разбавленных растворах [1–3].

Было показано, что для этих полимеров наблюдается несколько форм внутримолекулярного движения. Подвижность полярных кинетических элементов внутри анизодиаметрических фрагментов или развязки является источником появления нескольких областей диэлектрического поглощения, иногда накладывающихся одна на другую и трудно разделяемых. Их параметры характеризуются малыми временами релаксации ($\tau = 10^{-8}–10^{-9}$ с) и энергиями активации ($U = 28–50$ кДж/моль), что указывает на локальный характер соответствующего молекулярного движения.

Однако для некоторых линейных полиэфиров [1, 3], обладающих способностью к переходу в мезоморфное состояние в блоке, в разбавленных растворах наблюдается процесс релаксации с гораздо более высокими значениями времен релаксации ($\tau = 10^{-6}$ с) и энергией активации ($U = 100$ кДж/моль).

Ранее [4–6] при исследовании диэлектрической релаксации гребнеобразных полимеров в разбавленных растворах было установлено, что

процесс дипольной релаксации со столь же высокими значениями параметров τ и U характерен для систем, в боковых цепях которых имеются сильно взаимодействующие группировки – мезогенные, амидные или склонные к кристаллизации в блочном состоянии вследствие значительных дисперсионных взаимодействий. Эти релаксационные процессы были отнесены к подвижности указанных группировок, образующих в растворе внутримолекулярные агрегаты. Высокие значения энергии активации указывают на кооперативный характер движения агрегированных групп. Можно предположить однотипность механизмов кооперативного движения в растворах гребнеобразных полимеров и в линейных термотропных полиэфирах. Однако теоретический и экспериментальный анализ дипольного момента и внутреннего вращения в последних [7] указывает на отсутствие внутримакромолекулярной агрегации. Поэтому следует полагать, что в линейных полиэфирах агрегаты могут образовываться в результате межмолекулярных контактов.

В связи с этим необходимо дальнейшее изучение механизмов молекулярного движения в линейных полиэфирах с целью получения информации о взаимоупорядочении анизодиаметрических фрагментов на молекулярном и межмолекулярном уровнях и его роли в возникновении жидкокристаллического состояния.

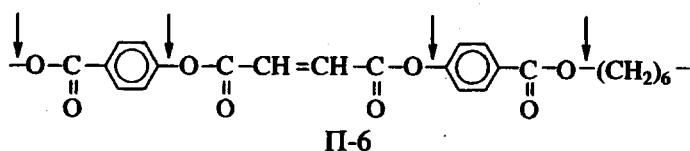
Цель настоящей работы – анализ механизмов молекулярного движения в термотропном линейном полиэфире полигексаметиленфумароил-бис-4-оксибензоата (П-6) в растворах и в гелях

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33849).

различной концентрации на основе экспериментальных данных по релаксации диэлектрической поляризации и протонной магнитной релаксации, т.е. с использованием двух релаксационных методов,

чувствительных к масштабу молекулярных движений.

Структура повторяющегося звена полимера соответствует формуле



(стрелками указаны оси возможного внутреннего вращения).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер П-6 синтезировали по методике [8]. По данным ДСК этот полимер в блочном состоянии является термотропным ЖК-веществом и в интервале 210–250°C находится в ЖК-состоянии [9].

Характеристическая вязкость П-6, определенная при 298 К в хлороформе, составляла 0.65 дL/g.

Растворы полимеров готовили непосредственно перед измерениями, используя навески полимерного образца, высущенного до постоянной массы при 20°C и давлении 0.133 Па. Растворы прогревали до температуры, близкой к температуре кипения растворителя. Растворитель (хлороформ) подвергали стандартной чистке [10] и перегоняли непосредственно перед приготовлением испытуемого раствора. Концентрацию растворов определяли по выпариванию. Особое внимание было уделено сохранению одинаковой скорости охлаждения или нагревания растворов во время диэлектрических и ЯМР-исследований.

Диэлектрические исследования проводили в растворе в хлороформе в интервале 210–320 К в диэлектрической ячейке, изготовленной по прототипу [11] из стекла и платины (собственная электрическая емкость ячейки составляла ~5 пФ при объеме заполнения ~1 см³). Измерения вели в диапазоне частот 10³–10⁷ Гц с помощью измерителя добротности "TESLA BM-560".

Времена релаксации и энергию активации (τ и U) определяли, используя температурно-частотные зависимости фактора диэлектрических потерь и уравнение Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(U/RT)$.

Методика изучения протонной магнитной релаксации растворов описана в работах [12–14]. В растворах в дейтерохлороформе исследованы температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации в лабораторной и врачающейся системах координат (соответственно T_1 и $T_{1\rho}$ при резонансных частотах 16 МГц и 92 кГц), а также времени спин-спиновой релаксации T_2 протонов П-6. Измерения времен T_1 проводили с помощью последовательности импульсов 90°–t–90°,

времен $T_{1\rho}$ – спин-локинга, времен T_2 – двухимпульсной последовательности Хана 90°–t–180° (T_{2x}) и многоимпульсной последовательности Карпа–Парселла 90°–t–180°–2t–180°–2t (T_{2kp}), где t – временная задержка между радиочастотными импульсами.

Турбидиметрическое исследование растворов полимера в хлороформе с концентрацией 6, 12 и 16 мас. % показало, что эти растворы сохраняют прозрачность в использованном обоими методами интервале 220–325 К. Раствор П-6 в хлороформе с концентрацией 20 мас. % переходит при 293 К в гелеобразное состояние, которое фиксируется как визуально, так и по характерным изменениям диэлектрических характеристик раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диэлектрическая релаксация в растворе

Рассмотрим основные закономерности релаксации дипольной поляризации термотропных линейных полизифиров на примере П-6 в растворе в хлороформе при концентрациях $c = 7.5, 12$ и 16% . На рис. 1 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ соответствующих растворов на частотах 1.5, 0.5, 0.3 МГц. На зависимостях $\operatorname{tg} \delta - T$ фиксируются области диэлектрической дисперсии релаксационного характера. При увеличении концентрации полимера в растворе интенсивность диэлектрических переходов возрастает и $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ сдвигается к более высоким температурам.

Времена релаксации τ определяли по температурному положению $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ на зависимостях $\operatorname{tg} \delta - T$ при фиксированной частоте.

На рис. 2 эти данные в обобщенной форме сведены с результатами, полученными в работе [1] для случая разбавленных растворов П-6 ($c \leq 5\%$). Видно, что времена релаксации диэлектрических переходов в термотропных полизифирах в растворах всех концентраций (3–16%) группируются около трех линейных зависимостей $-\lg \tau - 1/T$ (I, II и III). Сопоставление зависимостей $-\lg \tau - 1/T$ показывает, что при переходе от разбавленных

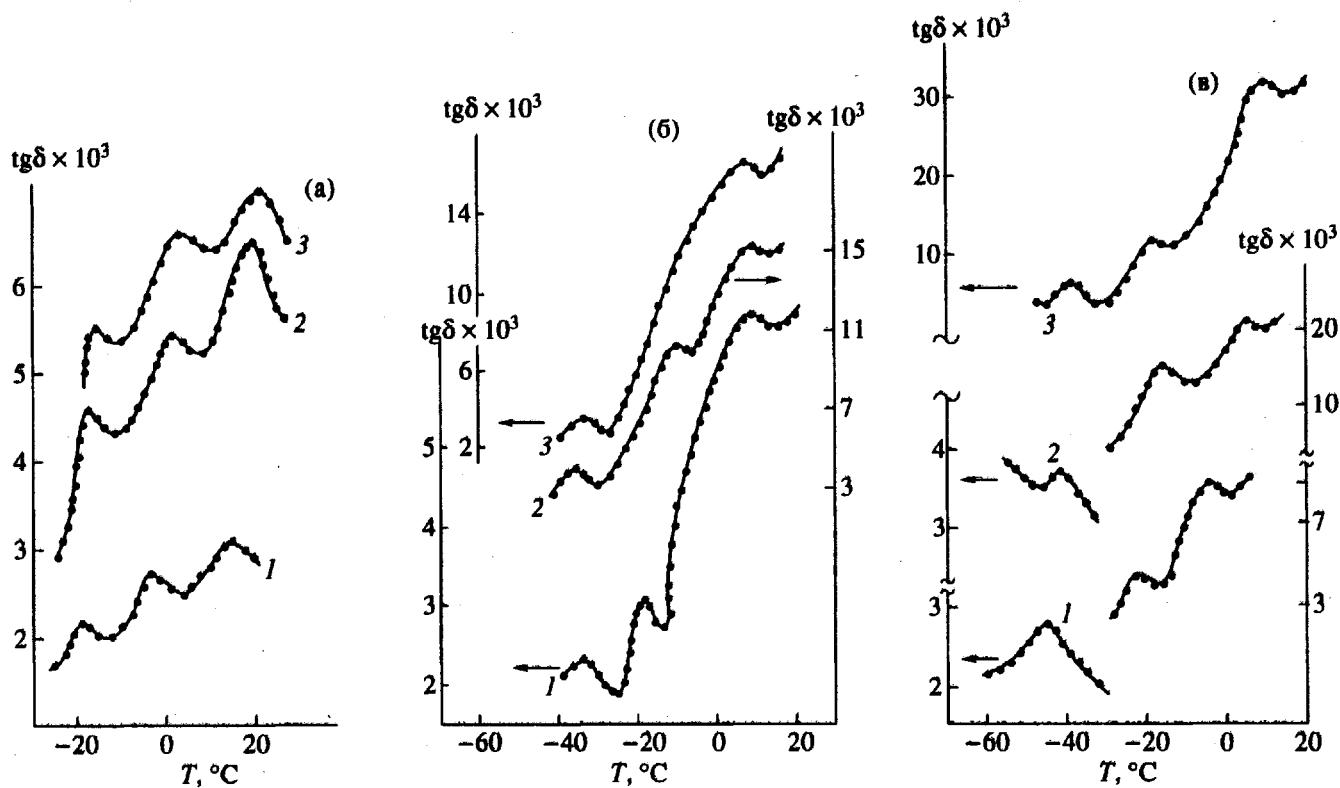
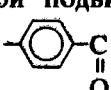


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрических потерь в П-6 в хлороформе при 1.5 (а); 0.5 (б) и 0.3 МГц (в) для полуразбавленных растворов с концентрацией 7.5 (1); 12 (2) и 16% (3).

растворов (3–5%) к растворам повышенных концентраций (7.5–16%) происходит возрастание времен релаксации: зависимости $-\lg\tau - 1/T$ сдвигаются в область более высоких температур.

В таблице представлены значения времен релаксации τ при 278 К и энергии активации для релаксационных процессов I, II и III полизефира П-6 в растворах в хлороформе ($c = 5$ –20%).

Параметры процесса I практически не зависят от концентрации раствора и лежат в пределах $\tau = 20$ –40 нс при 278 К и $U = 30$ кДж/моль. Это позволяет рассматривать соответствующее движение как мелкомасштабное [15, 16]. Исходя из условий внутреннего вращения и совокупности экспериментальных данных для полизефиров, полученных ранее [1, 3, 17, 18], процесс I мы связываем с локальной подвижностью молекулярной группировки $\text{--} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{--} \text{C}_6\text{H}_4 \text{--} \text{C} \text{--} \text{O} \text{--}$. Данная группировка является


жесткой и образует кинетические элементы, находящиеся на конце мезогенного фрагмента и граничащие с гибкоцепной связью. Их молекулярное движение фактически не зависит от межмолекулярного взаимодействия и определяется внутренним вращением относительно осей, указанных стрелками в структурной формуле повторяющегося звена.

По своим параметрам процесс II также является мелкомасштабным. Однако его времена релаксации τ (таблица) заметно превосходят времена релаксации процесса I и мало чувствительны к концентрации полимера в растворе. Большие значения τ процесса II свидетельствуют о том, что он обусловлен движением кинетических элементов макроцепи большего размера, чем в случае процесса I. С учетом результатов, приведенных в работе [3], процесс II, по-видимому, может быть связан с подвижностью групп $\text{--} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{--} \text{CH}=\text{CH} \text{--} \text{C} \text{--} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{--}$ в центральной части мезо-

генного фрагмента. Данный фрагмент имеет увеличенную протяженность, что обусловлено его жесткостью из-за π -электронного сопряжения связей $\text{--} \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{--} \text{CH}=\text{CH} \text{--}$, и, следовательно, более длин-

ные значения τ по сравнению с процессом I. Зависимость τ и U от изменения межмолекулярных взаимодействий с увеличением концентрации раствора незначительна.

Как видно из таблицы и рис. 2, времена релаксации и энергии активации процесса III существенно выше ($\tau = 10^{-6}$ – 10^{-5} с, $U = 100$ кДж/моль), что указывает на большие масштабы соответст-

вующей подвижности в полимере. Ранее большие значения τ для внутримолекулярного движения наблюдали в разбавленных растворах мезоморфных полимеров с мезогенными фрагментами в боковых цепях при исследовании молекулярной подвижности методами диэлектрическим [19], поляризованной люминесценции [20], в эффекте Керра [21]. Было показано, что эта форма крупномасштабной подвижности в полимере в растворе не зависит от ММ полимера [6, 19] и не может быть приписана вращению макромолекулы как целого.

Исследование диэлектрической поляризации термотропных линейных ЖК-полиэфиров в разбавленных растворах [1] показало, что параметры процесса III не зависят от ММ. Как и в гребнеобразных полимерах, происхождение этого крупномасштабного процесса мы связываем с молекулярной подвижностью мезогенов, образовавших ассоциаты.

Как видно из таблицы, в области умеренно разбавленных растворов (7.5–16%) влияние концентрации полимера на величину τ процесса III не является значительным (в пределах от 500 до 900 нс); не изменяется и энергия активации. Можно полагать, что с повышением концентрации полимера нарастает численность ассоциатов, но не меняется их структура. При концентрации полимера 20% раствор способен переходить в состояние термотропного геля, узлы которого образованы ассоциатами.

Диэлектрическая релаксация в геле

На рис. 3 представлены зависимости $\operatorname{tg} \delta - T$ для раствора П-6 в хлороформе ($c = 20\%$). При температурах ниже 20°C этот раствор находится в гелеобразном состоянии. Переход раствора в гель фиксируется визуально, а также по появлению при 20°C частотно-независимой области $\operatorname{tg} \delta_{\max}$. В рассматриваемом полиэфире П-6, по-видимому, именно ассоциаты ориентационно-упорядоченных мезогенных фрагментов определяют пространственную морфологию геля.

Для данной системы на зависимостях $\operatorname{tg} \delta - T$ (рис. 3) наблюдается три диэлектрических пере-

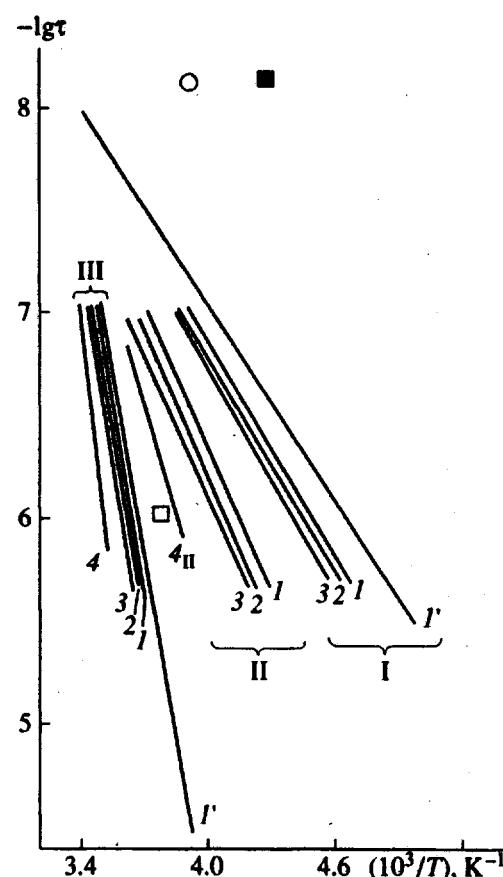


Рис. 2. Аррениусовы зависимости диэлектрической релаксации в полиэфире П-6 в разбавленных (I' [1]), полуразбавленных растворах (I–3) и в геле (4). Концентрация раствора 7.5 (1), 12 (2), 16 (3) и 20% (4). I, II и III – релаксационные процессы. Точки соответствуют времени корреляции ЯМР в полимере П-6 с концентрацией раствора 12% (кружок) и 20% (квадраты).

хода релаксационной природы, которые, как и в растворе, мы обозначим I, II и III. Величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ переходов в геле меньше соответствующих значений, полученных для раствора П-6 с концентрацией 16%. Одним из объяснений этого эффекта может служить предположение о том, что при переходе в гель мезогены некоторой части ассоциатов, образовавших узлы гелевой сетки

Времена релаксации (при 278 K) и энергии активации процессов I, II, III в полиэфире П-6 в растворе в хлороформе

$c, \%$	$\tau, \text{нс}$	$U, \text{кДж/моль}$	$\tau, \text{нс}$	$U, \text{кДж/моль}$	$\tau, \text{нс}$	$U, \text{кДж/моль}$
	процесс I		процесс II		процесс III	
5	20	30	–	–	450	100
7.5	36	32	62	42	500	105
12	37	32	80	42	600	105
16	38	32	90	53	930	100
20	40	33	116	90	5000	150

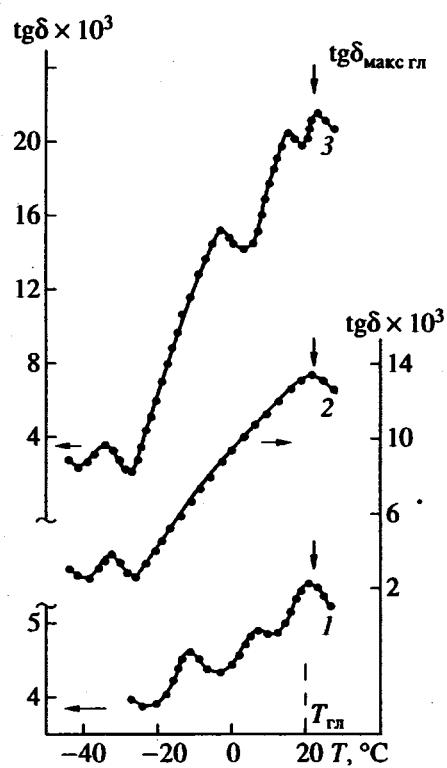


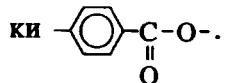
Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрических потерь в полиэфире П-6 в хлороформе с концентрацией 20%. $T_{\text{гел}}$ — температура перехода раствора в гель. 1 — 3.5, 2 — 0.5, 3 — 0.3 МГц.

или граничащие с ними, теряют подвижность и не дают полного вклада в диэлектрическое поглощение.

Из таблицы и рис. 2, на котором в аррениусовых координатах представлены зависимости времен релаксации процессов I, II и III в П-6, следует, что в гелеобразном состоянии параметры τ и U самого быстрого мелкомасштабного процесса I практически не изменяются при переходе от раствора (16%) к гелю. Это свидетельствует о том, что механизмы локальной подвижности периферийных в мезогенных фрагментах полярных групп $\text{--} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \text{--} \end{array} \text{--}$ сохраняются и в твердофаз-

ном состоянии с параметрами, характерными для полимера в растворе с повышенной концентрацией $c = 16\%$. Это не удивительно, поскольку ранее для ряда полимеров с мезогенными фрагментами того же или близкого строения наблюдали совпадение времен релаксации процесса I в полимере в растворе и в твердом стеклообразном состоянии [3]. Приведенные факты указывают на существенную локализацию соответствующего движения. Было высказано предположение об ограниченном в пределах малого угла вращения кинетиче-

ского элемента на конце мезогенной группировки



Кинетические параметры τ и U релаксационных процессов II и III, как видно из рис. 2 и таблицы, увеличиваются при переходе раствора в гель. Этот эффект наиболее заметен для процесса II. Было показано, что в поляризованном свете растворы П-6 в области концентраций 3–16% изотропны, в то время как растворы и гель с концентрацией 20% являются анизотропными [5]. Следует полагать, что усиление молекулярных взаимодействий в геле по сравнению с раствором приводит к наблюдаемому увеличению параметров τ и U диэлектрической релаксации процессов II и III при переходе от раствора в твердофазное состояние. Выше, при рассмотрении раствора, процесс II связывался с кинетическим элементом в центральной части мезогена ($\text{O} \text{--} \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{CH}=\text{CH} \text{--} \end{array} \text{C} \text{--} \text{O}$). Поэтому анизотропные свой-

ства 20%-ного раствора П-6 могут быть отнесены прежде всего к возникновению упорядоченности во взаиморасположении именно таких участков мезогенов.

Протонная магнитная релаксация

На рис. 4а представлены температурные зависимости времен T_1 и $T_{1\rho}$ для растворов П-6 в дейтерохлороформе с концентрацией 13 и 20 мас. %. На зависимости T_1 от температуры наблюдается широкая область минимума T_1 , положение которой меняется при изменении концентрации раствора П-6: для $c = 12\%$ минимум T_1 расположен при -40°C , для $c = 20\%$ — при -20°C .

На зависимостях $T_{1\rho}$ от температуры наблюдается один минимум, температурное положение которого в отличие от предыдущих зависимостей не меняется при изменении концентрации. Температурно-частотные координаты наблюдающихся процессов, определенные в минимумах T_1 и $T_{1\rho}$, показаны на рис. 2. Видно, что в области высоких частот времени корреляции $\tau_c \approx 10^{-9}$ с, определенные из данных T_1 , на порядок меньше по сравнению с временами релаксации диэлектрического локального процесса I. По-видимому, область релаксации, наблюданную на зависимостях T_1 от температуры, следует отнести к вращательной подвижности протонов, находящихся в гибкой связке. В то же время из минимума $T_{1\rho}$ найдено время корреляции $\tau_c \approx 8.6 \times 10^{-7}$ с. Эта величина является промежуточной между временами релаксации диэлектрических процессов II и III в растворе полимера. Поэтому можно полагать, что в данном случае τ_c отражает движение протонов в мезогенном фрагменте.

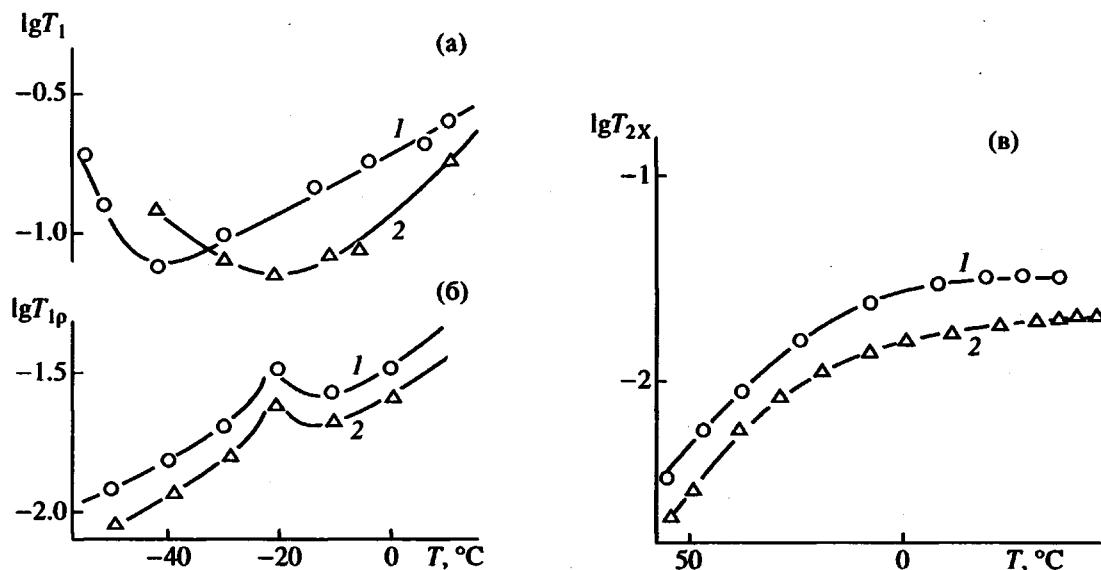


Рис. 4. Температурные зависимости времен ЯМР-релаксации для раствора полиэфира П-6 в дейтерохлороформе с концентрацией 12 (1) и 20% (2). а – T_1 , б – $T_{1\rho}$, в – T_{2x} .

Дополняющую информацию о динамике макромолекул П-6 дали исследования спин-спиновой релаксации этого полимера в дейтерохлороформе. Времена спин-спиновой релаксации определяли как с помощью T_{2x} , так и с помощью $T_{2\text{ кп}}$. Время t между импульсами меняли от 2 до 10 мс.

На рис. 4б представлены температурные зависимости времен T_{2x} . Видно, что указанные зависимости становятся более пологими при повышении температуры. Ранее было показано, что такой ход температурной зависимости времени спин-спиновой релаксации (рост T_2 с выходом на плато) характерен для полимеров, имеющих сетчатую структуру или структуру, содержащую ассоциаты. При этом время жизни последних равно или длиннее T_2 [22, 23]. Выход на плато связан с тем, что наличие физических узлов сетчатой структуры или долгоживущих узлов, примером которых можно считать ассоциаты определенных фрагментов макромолекул, нарушает изотропность молекулярного движения, в результате чего ядерные магнитные диполь-дипольные взаимодействия полностью не усредняются.

С ростом концентрации П-6 в растворе зависимость T_{2x} смещается в сторону высоких температур, а значение времени T_{2x} в области плато уменьшается. Это указывает на рост анизотропии подвижности, связанной с увеличением межцепных контактов при повышении концентрации раствора.

Найдено, что величины $T_{2\text{ кп}}$ зависят от промежутка времени между импульсами $t_{\text{кп}}$. Чтобы сравнить соответствующие величины для растворов с разными концентрациями, на рис. 5 представлена зависимость отношения $T_{2\text{ кп}}/T_{2x}$ от $t_{\text{кп}}$. Согласно результатам расчетов, проведенных в

работах [12, 13], увеличение $T_{2\text{ кп}}$ с уменьшением $t_{\text{кп}}$ должно наблюдаться тогда, когда в системе существуют процессы обмена между ассоциированным и неассоциированным состояниями с временем жизни, сравнимым с $t_{\text{кп}}$, т.е. лежащим в миллисекундном интервале. Из рис. 5 видно, что в интервале изменения $t_{\text{кп}}$ от 2 до 10 мс это, действительно, имеет место. Значения отношений $T_{2\text{ кп}}/T_{2x}$ для растворов с концентрацией 20% больше, чем для растворов с концентрацией 12%. Поэтому можно сделать вывод о том, что времена жизни обменивающихся состояний увеличиваются с ростом концентрации, что указывает на межмолекулярный характер обмена.

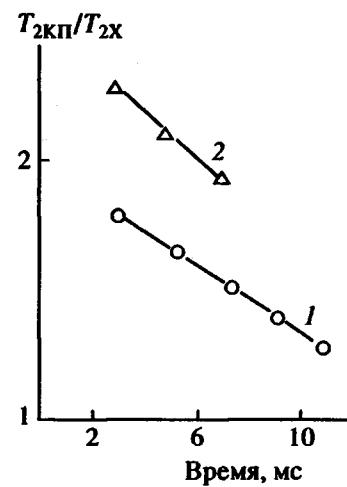


Рис. 5. Зависимость отношения $T_{2\text{ кп}}/T_{2x}$ от временной задержки импульсов при 30°C. Концентрация полимера П-6 в дейтерохлороформе 12 (1) и 20% (2).

Следовательно, количественные данные о времени спин-спиновой релаксации позволяют заключить, что в растворах П-б в хлороформе существуют достаточно стабильные межмолекулярные ассоциаты фрагментов макромолекул. По очевидным причинам для этого полимера наиболее вероятны ассоциаты мезогенных групп. Связывая результаты ЯМР-метода с приведенными выше данными о диэлектрической релаксации, видно, что оба метода указывают на существование ассоциатов, образованных мезогенными фрагментами цепи и дают количественные характеристики подвижности в ассоциированных мезогенных участках. При этом несовпадение времен магнитной протонной корреляции и диэлектрической релаксации в полимере в растворе свидетельствует о некоторых отличиях кинетических элементов, соответствующих релаксации в электрическом или магнитных полях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанова Т.П., Жуков С.В., Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 645.
2. Бурштейн 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.
3. Borisova T.I. // Macromol. Symp. 1995. В. 90. S. 153.
4. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2115.
5. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2122.
6. Борисова Т.И., Степанова Т.П., Фрейдзон Я.С., Бурштейн Л.Л., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1754.
7. Степанова Т.П., Меркурьева А.А., Зуев В.В., Бурштейн Л.Л., Бирштейн Т.М., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 31.
8. Bilibin A.Yu., Zuev V.V., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 9. P. 601.
9. Пашковский Е.Э., Григорьев А.И., Волков А.Я., Матвеева Т.Н., Зуев В.В., Билибин А.Ю., Скороходов С.С., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 129.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
11. Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л. А.с. 1023233 СССР. // Б.И. 1983. № 22.
12. Allerhand A., Rutowsky H.S. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 1587.
13. Woessner D.D. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 1. P. 41.
14. Гасилова Е.Р., Шевелев В.А., Лукасов С.В., Зайцев Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2366.
15. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
16. Borisova T., Fridrich S., Gotlib Y., Medvedev G., Nikonorova N., Skorokhodov S., Zuev V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 72. P. 67.
17. Gasilova E.R., Stepanova T.P. ESOPS-10. St. Petersburg, 1992. Preprints P-B22.
18. Stepanova T.P., Gasilova E.R., Zuev V.V. // Тез. докл. III Всерос. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка, 1995. Р. 109.
19. Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 658.
20. Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 755.
21. Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Штенникова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 506.
22. Готлиб Ю.Я., Лифшиц М.И., Шевелев В.А., Липшанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
23. Гасилова Е.Р., Шевелев В.А., Иванова В.А., Биценко М.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2013.

Dielectric and Proton Relaxation in Solutions and Gels of Thermotropic Linear Segmental Polyesters

T. P. Stepanova, L. L. Burshtein, T. I. Borisova, E. R. Gasilova,
V. V. Zuev, and S. S. Skorokhodov

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

Abstract—Dielectric and proton magnetic relaxation of thermotropic linear polyesters with fumaroyl benzoate fragments was studied in semidilute solutions and in the gel state. Specific features of the chain dynamics were established and the influence of molecular aggregation on this dynamics was studied as a function of the polymer concentration in solution. It was shown that cooperative motions of associated mesogenic fragments takes place along with the local motions of short fragments of monomer units. The cooperative motion is characterized by large values of the relaxation time (10^{-6} s) and the activation energy (100 kJ/mol). All the relaxation processes observed in solutions proceed in the gel state as well.