

УДК 541.64:539.199

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛИСИЛАРИЛЕНАХ С АМИДОАРОМАТИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ОКСИАЛКИЛЕНОВЫЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ¹

© 1997 г. С. В. Жуков, Л. Л. Бурштейн, Т. И. Борисова, В. П. Малиновская, А. В. Пуркина,
А. Ю. Осадчев, С. С. Скороходов

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

Поступила в редакцию 10.02.97 г.
Принята в печать 10.04.97 г.

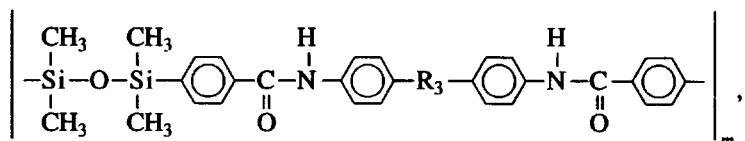
Диэлектрическим методом исследована локальная динамика новых регулярных полисилариленов, содержащих короткие силоксановые развязки и жесткие амидаороматические фрагменты. Показано, что встраивание оксиалкиленовых цепочек в центральную часть жесткого фрагмента приводит к изменению условий внутреннего вращения и механизма молекулярной подвижности: исчезает корреляция движений центральной и периферийной частей жесткого фрагмента; появляется новый релаксационный переход, характеризующий локальное движение оксиалкиленовых цепочек.

В настоящее время уделяется большое внимание изучению взаимосвязи подвижности отдельных участков макроцепей и образованию структурного порядка в полимерах, т.е. определению динамических предпосылок существования ЖК-состояния.

Проводимое нами исследование молекулярной динамики полисилариленов, регулярно построенные цепи которых содержат чередующиеся ароматические фрагменты, оканчивающиеся связью $C_{ap}-Si$, и гибкие развязки $-Si-O-Si-$ с заместителями разного объема при атоме кремния, позволило установить механизмы локальной подвижности макромолекул с жесткими эфир- [1, 2] и амидаороматическими [3, 4] фрагментами. Особый интерес представляют последние системы, поскольку включение в цепь амидных групп, яв-

ляющихся источником дополнительных внутренних межмолекулярных взаимодействий, может привести при определенных условиях к возникновению ЖК-порядка, стабилизированного водородной связью [5]. Подобное явление имеет место в гребнеобразных полиакрилатах [6] и линейных эфироамидах [7], динамические исследования которых показали наличие зависимости между возможностью возникновения мезоморфного состояния и подвижностью регулярно чередующихся амидных и эфирных групп, разделенных алкиленовыми развязками [8].

Цель настоящей работы – изучение локальной динамики полисилариленов, в амидаороматические фрагменты которых включены оксиалкиленовые последовательности различной длины



где $R_3 = O-(CH_2)_n-O$ при $n = 2$ (I), 3 (II) и 4 (III).

Можно было предположить, что введение такой развязки облегчит подстройку жестких уча-

стков цепи и тем самым усилит тенденцию к образованию мезоморфного состояния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров аналогичен использованному нами ранее [3, 4].

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

Таблица 1. Некоторые свойства полисилариленов

Полимер	$[\eta]$ (ДМФА, 25°C), дл/г	T_{kp} , °C	T_c , °C
I	0.24	135	—
II	0.47	—	125
III	0.58	125	—

Методом ДСК на приборе DSC-20 "Mettler" (скорость сканирования 10 град/мин) определяли температуру кристаллизации T_{kp} и стекловидного состояния T_c , значения которых приведены в табл. 1.

Для диэлектрических измерений образцы аморфного полиамида II готовили в виде пленок толщиной ~50 мкм прессованием при 180–220°C, а образцы частично кристаллических полимеров I и III получали путем резкого охлаждения их расплавов в жидким азоте. В результате такой под-

готовки их степень кристалличности, по данным РСА, не превышала 15–20%.

Диэлектрические потери $\tan \delta$ исследовали в диапазоне частот 10^2 – 10^7 Гц при -160 °C ... +250°C на приборах TR-9701, E7-12 и BM-560 с использованием прижимных электродов диаметром 20 мм и вакуумированных ячеек 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 $\tan \delta$ проходит через максимальное значение.

ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре "Bruker ISF-88".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены температурные зависимости $\tan \delta$ при -160 ...+120°C и частоте 10^2 – 10^5 Гц для полимера II. Видно, что в указанном температурно-частотном интервале наблюдаются два процесса релаксации дипольной поляризации. Соответствующие им максимумы диэлектрических потерь наиболее четко разделены при низких частотах. На рис. 1б, 1в для сравнения представлены те же зависимости при частоте 100 Гц для полимеров I–III (кривые 1–3), а также для исследованных нами ранее аморфных полисилариленов со структурой как у полимеров I–III, но с $R_3 = -O-$ (IV) и $-(O-\text{C}_6\text{H}_4-O)_2-O-$ (V) (рис. 1в, кривые 4, 5 соответственно) [4].

Из приведенных на рис. 1б, 1в экспериментальных данных следует, что в целом для полимеров I–V можно выделить три группы релаксационных процессов, обозначенных по мере понижения температуры как β_1 , β_2 и β_3 . Процесс β_1 отчетливо наблюдается в полимере V при 60°C (рис. 1в, кривая 5). Для образца IV он выражен около 0°C в виде высокотемпературного плеча основного максимума диэлектрического поглощения (кривая 4). Для систем I–III перехода β_1 не обнаружено, т.е. данный процесс реализуется в полимерах с ароматическими последовательностями в R_3 . Процесс β_2 проявляется во всех исследованных полимерах и находится в зависимости от химической структуры R_3 в достаточно широкой области температур (-60 ... -10 °C). Для этого перехода максимумы потерь образцов I, IV и V расположены практически при одной температуре (кривые 1, 4 и 5), в то время как в полимерах II и III они сдвинуты к более высоким температурам (рис. 1б, кривые 2 и 3). Процесс β_3 , проявляющийся в области -120 ... -100 °C, имеют только полимеры с оксиалкиленовыми развязками в центральной части амидоароматического фрагмента (I–III).

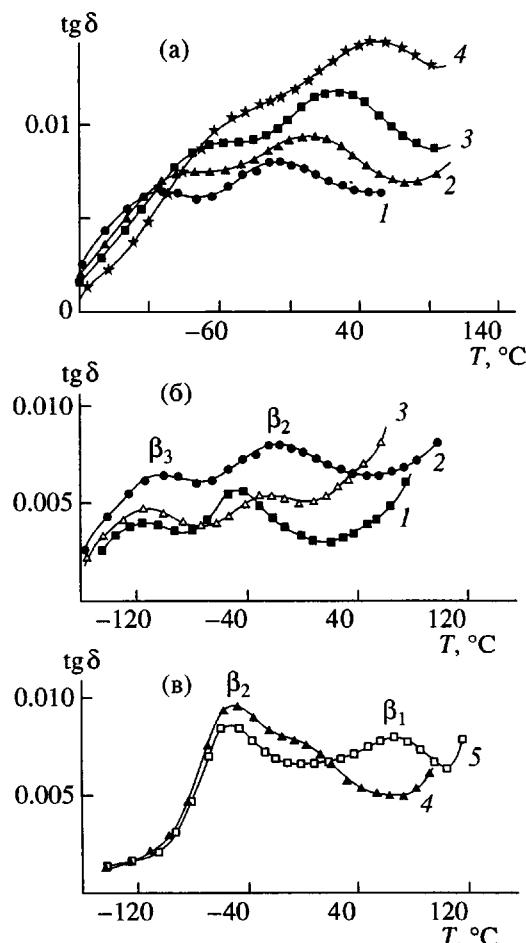


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для полимеров I (1б), II (1а–4а, 2б), III (3б), IV (4в) и V (5в). а: частота 0.1 (1), 1.0 (2), 10 (3) и 100 кГц (4). б, в: частота 100 Гц.

На рис. 2 приведены зависимости $\lg \tau - 1/T$, а в табл. 2 – параметры для найденных локальных переходов. Перед обсуждением природы релаксационных процессов необходимо отметить, что для ряда полисилариленов с амидоароматическими фрагментами, включая системы IV и V, было установлено наличие двух локальных переходов с разными механизмами движения [4]. Более быстрый процесс β_2 с параметрами, слабо зависящими от строения R_3 , обусловлен подвижностью групп $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-$, а коррелированное движение этой же полярной группы и ароматического фрагмента ответственно за медленный переход β_1 . Параметры последнего определяются структурой R_3 . При этом время релаксации перехода β_1 в полимере V на ~2 порядка больше по величине аналогичного параметра для образца IV (табл. 2). Как отмечено выше, в полисилариленах I–III процесс β_1 не обнаружен. Следовательно, введение оксиалкиленовых звеньев приводит к потере корреляций движения амидной группы с остальной частью амилоароматического фрагмента.

С другой стороны, эта же модификация структуры исследуемых полимеров вызывает существенные изменения динамических свойств более быстрого релаксационного перехода β_2 . Если для полимера I с $n = 2$ параметры рассматриваемого процесса практически совпадают с аналогичными характеристиками для изученных ранее полiamидов IV и V, то в полисилариленах II и III с $n = 3$ и 4, соответственно время релаксации процесса β_2 значительно больше (табл. 2). Учитывая тормозящее действие водородной связи на локальную подвижность амидной группы [4], можно предположить, что указанные отличия обусловлены разными условиями образования H-связи в полисилариленах, содержащих оксиалкиленовые развязки (II, III) или только ароматические циклы (IV, V). Для проверки этого предположения были сопоставлены ИК-спектры пленок исследуемых полимеров.

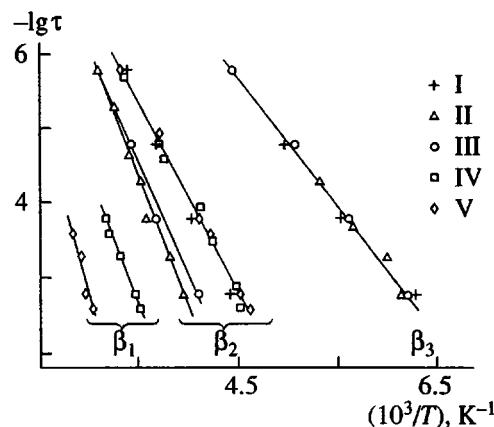


Рис. 2. Зависимость времени релаксации от обратной температуры процессов β_1 , β_2 и β_3 в полимерах I–V.

Нами было показано, что в структурах типа I–V образуются межмолекулярные H-связи между амидными звеньями [3]. При исследовании концентрационных зависимостей частот поглощения полос Амид-I и Амид-A в растворах одного из исследованных полимеров в диоксане были определены частоты, соответствующие свободным и связанным группам C=O и NH амидного звена. На основании полученных данных можно проанализировать степень насыщенности водородных связей в полимерах в блочном состоянии. На рис. 3 представлены ИК-спектры пленок, полученных из расплавов полимеров II–V в области колебаний Амид-I (в основном валентные колебания групп C=O амидного звена) и Амид-A (валентные колебания N–H). Видно, что ни в одном из исследованных полимеров не реализуется ситуация, когда все группы C=O и NH амидных звеньев участвуют в образовании водородных связей. Об этом свидетельствует наличие плеча у полосы 1670 (Амид-I) и 3420 cm^{-1} (Амид-A), соответствующего поглощению свободных групп C=O и NH. По этому критерию можно сказать, что наиболее реализованы возможности образования H-связей

Таблица 2. Параметры локальных процессов в полисилариленах I–V

Полимер	τ , мс (20°C)	U , кДж/моль	τ , мкс (20°C)	U , кДж/моль	τ , нс (20°C)	U , кДж/моль
	β_1		β_2		β_3	
I	–	–	3	50	50	35
II	–	–	20	65	50	35
III	–	–	20	60	50	35
IV	1	100	3	50	–	–
V	300	100	3	50	–	–

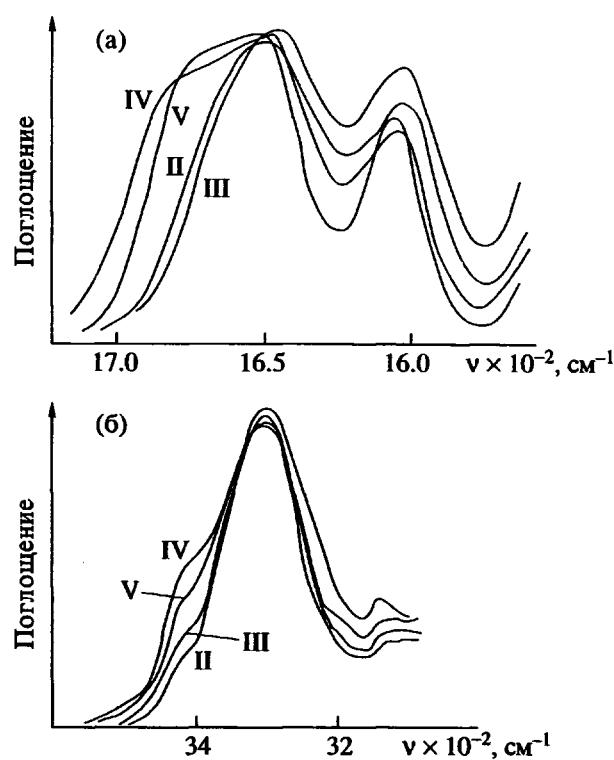


Рис. 3. ИК-спектры пленок полимеров II–V в области колебаний Амид-І (а) и Амид-А (б).

в полимерах II и III, а в системах IV и V число свободных групп C=O и NH примерно одинаково.

Этим фактом, очевидно, можно объяснить более высокие значения τ β_2 -процесса в системах II и III по сравнению с аналогичным параметром для полимеров IV и V. При этом, естественно, механизм β_2 -перехода в полимерах I–V остается одинаковым и определяется движением фрагмента $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-$. Полученные нами значения τ и U для данного вида локального движения в полисилариленах хорошо соответствуют тому, что сообщалось в ряде работ по исследованию диэлектрической, механической релаксации [9, 10] и ЯМР [11] в полиамидах, авторы которых подобный процесс относят к подвижности амидной единицы.

Как уже отмечено, введение оксиалкиленовых цепочек приводит к появлению релаксационного процесса β_3 с $\tau \sim 50$ нс и $U \sim 35$ кДж/моль. В работе [12] при исследовании динамических механических потерь показано, что в макроцепь необходимо ввести последовательность, содержащую по крайней мере три или четыре группы CH_2 для того, чтобы фрагмент $(\text{CH}_2)_n$ имел свой характерный релаксационный переход при примерно -120°C на частоте 10 Гц. Это предположение подтверждено наличием указанного процесса в ПЭ, найлоне и алкилметакрилатах, в которых боко-

вые алкильные группы содержали по крайней мере три метиленовых звена. Поскольку фрагмент $(\text{CH}_2)_n$ неполярен, его движение может быть диэлектрически активным, если будет участвовать какая-либо примыкающая полярная группа. Данное условие, в частности, реализуется в политетраметиленоксида $[(\text{CH}_2)_4-\text{O}]_n$; в нем действительно наблюдается соответствующий диэлектрический переход [13]. Наличие подобных релаксационных процессов обнаружено как в линейных [14], так и в гребнеобразных [15, 16] ЖК-полимерах. В связи с этим есть все основания полагать, что процесс β_3 в системах I–III обусловлен подвижностью $(\text{CH}_2)_n$ -фрагмента с прилегающими к нему атомами кислорода.

Таким образом, встраивание в середину жесткого амидоароматического фрагмента гибкой оксиалкиленовой связки вызывает существенное изменение механизмов его локального движения. С одной стороны, амидные группы теряют корреляцию своего движения с остальной частью амидоароматического фрагмента, а с другой – их собственная подвижность значительно уменьшается для полимеров II и III за счет образования большего числа межмолекулярных водородных связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Жуков С.В., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Малиновская В.П., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 601.
3. Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Малиновская В.П., Жуков С.В., Пуркина А.В., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1127.
4. Жуков С.В., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Малиновская В.П., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1010.
5. Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 11. С. 1766.
6. Kato T., Kihara M., Uryu T., Fujishima A., Frechet J. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 25. P. 6836.
7. Aharoni S. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 1941.
8. Hatfield G., Aharoni S. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 3807.
9. Starkweather H.W., Avakian P. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 10. P. 4060.
10. Wolfle E., Stoll B. // Colloid. Polym. Sci. 1980. V. 258. P. 300.
11. Miura H., Hirscher J., English A.D. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2169.
12. Willbourn A.H. // Trans. Faraday Soc. 1958. V. 54. P. 717.

13. Wetton R.E., Williams G. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 2132.
14. Gedde U.W., Liu F., Hult A., Gustafsson A., Jonsson H., Boyd R.H. // Polymer. 1991. V. 32. P. 1219.
15. Gedde U.W., Liu F., Hult A., Sahlen F., Boyd R.H. // Polymer. 1994. V. 35. P. 2056.
16. Zentel R., Strobl G.R., Ringsdorf H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 960.

Dielectric Relaxation and Molecular Mobility of Polysilarylenes with Aromatic Amide Fragments Containing Oxyalkylene Sequences

S. V. Zhukov, L. L. Burshtein, T. I. Borisova, V. P. Malinovskaya,
A. V. Purkina, A. Yu. Osadchev, and S. S. Skorokhodov

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

Dielcometry was used to study the dynamics of local motion in novel regular polysilarylenes containing short siloxane spacers and rigid aromatic amide fragments. The conditions of the internal rotation and the mechanism of molecular mobility are changed when oxyalkylene chains are incorporated into the central part of the rigid fragment: the correlation between the motions of the central and peripheral parts of the rigid fragment vanishes, and a new relaxation transition appears, which reflects the local motion of the oxyalkylene chains.