

УДК 541.64:537.226:539.199

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ЛИНЕЙНЫХ ТЕРМОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРАХ¹

© 1998 г. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Н. А. Никонорова, Т. П. Степанова,
С. С. Скороходов

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

Поступила в редакцию 20.05.97 г.
Принята в печать 14.07.97 г.

Диэлектрические потери ряда термотропных линейных полимеров с чередующимися по цепи гибкими развязками и мезогенными фрагментами различного строения исследованы в диапазоне частот от 60 Гц до 70 МГц в блочном состоянии ниже температуры стеклования и в умеренно разбавленных растворах. И в блоке, и в растворе обнаружены два релаксационных процесса, связанных с локальным внутримезогенным движением. Показано, что удлинение развязки существенно увеличивает подвижность кинетических элементов мезогена, граничащих с развязкой, и практически не влияет на релаксационные параметры процесса, обусловленного подвижностью центральной части мезогена. Предложен механизм внутримезогенного движения – ограниченные в малых углах повороты жестких группировок, протяженность которых определяется условиями внутреннего вращения. Количественное совпадение времен релаксации и энергии активации соответствующих процессов релаксации дипольной поляризации в полимере в блоке и в растворе свидетельствует об идентичности механизмов движения в конденсированном состоянии и в изолированной макромолекуле.

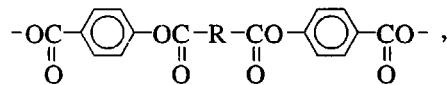
ВВЕДЕНИЕ

Динамика макромолекул в термотропных полимерах обладает некоторыми особенностями, обусловленными анизотропией взаимодействий, которые особенно четко проявляются при воздействии внешних ориентирующих полей [1–4]. С другой стороны, мезоморфные переходы, как и другие молекулярные трансформации, могут иметь место только в условиях, когда участвующие в перестройке соответствующие элементы молекулярной цепи обладают достаточной подвижностью. Поэтому изучение внутримолекулярного движения в термотропных полимерах дает информацию о мезоморфных свойствах полимера, о связи между строением индивидуальных фрагментов макромолекул и тенденцией к образованию ЖК-структур, о роли молекулярно-кинетического фактора в структурообразовании.

Цель настоящей работы – анализ внутримолекулярного локального движения макроцепей как в растворе, так и в конденсированном состоянии в

линейных термотропных полиэфирах при целенаправленном изменении строения цепи.

Проведены диэлектро-спектроскопические исследования ряда термотропных полимеров, макромолекулы которых построены из чередующихся кинетически жестких фрагментов и гибких развязок. В качестве жестких фрагментов выбраны мезогены, отличающиеся строением центральной части R



где R = -CH=CH- или

В качестве развязок использовали полиметиленовые $(-\text{CH}_2)_n$, полифторметиленовые $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2-$, полиэтиленоксидные $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ или полидиметилсилоксановые $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-]_n$ цепочки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температурно-частотные зависимости диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ в блочном состоянии

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

получали в интервале частот 60 Гц – 1 мГц и температур от -160°C до комнатной температуры на мосте TR-9701 в двухэлектродной ячейке с прижимными электродами. Образцами служили прессованные пленки толщиной 30–100 мкм и диаметром 1–2 см.

Температурно-частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ полимеров в растворе получали на приборах "Tesla BM-484" и "Tesla BM-560" в интервале частот 1.5 кГц–70 МГц. Нижняя температурная граница измерения лимитировалась переходом раствора в гелеобразное состояние, верхняя – кипением растворителя. Методика измерений не отличалась от описанной ранее [5].

Значения энергии активации дипольной поляризации U рассчитывали по тангенсу угла наклона зависимости $\lg f_m = \phi(1/T)$, где f_m – частота максимума $\operatorname{tg} \delta$ при данной температуре. Температуру стеклования T_c (для полимеров в блоке) определяли экстраполяцией указанной выше зависимости к $\lg f_m = 0$. Время релаксации τ находили по формуле $\tau = 1/2\pi f_m$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурно-частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для полимера 1 (таблица) в толуоле, который является плохим в термодинамическом смысле растворителем, с концентрацией полимера $w_2 = 5$ мас. %. Видно, что каждая из приведенных кривых в исследованном интервале температур содержит одну или две области $\operatorname{tg} \delta_m$, температурно-частотное положение которых в аррениусовых координатах дают прямые a – b на рис. 2. Эти кривые соответствуют трем процессам релаксации дипольной поляризации – I, II и III. Для процессов I и II время релаксации при комнатной температуре и энергия активации составляют $\sim 10^{-8}$ с и 50 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о локальном характере движения кинетических единиц, ответственных за данные области релаксации.

В большинстве исследованных в настоящей работе полимеров полярные сложноэфирные группы входят только в состав мезогена. Поэтому кинетические единицы, подвижность которых приводит к появлению рассматриваемых областей диэлектрической дисперсии, являются внутримезогенными и включают полярную группу. Поскольку сложноэфирные группы в центре мезогена и на границах с развязкой (на периферии мезогена) имеют разное по цепи окружение, естественно, что они должны отличаться по условиям внутреннего вращения и временам релаксации. Следует предположить, что самый низкотемпературный про-

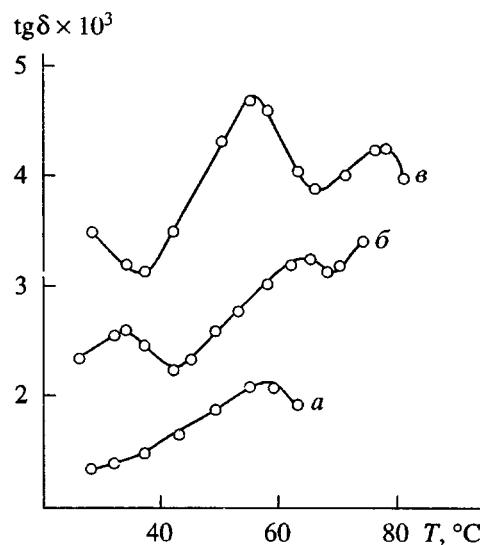


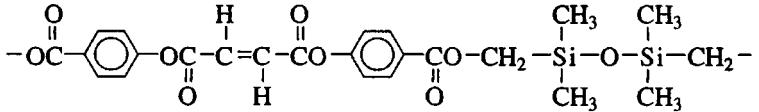
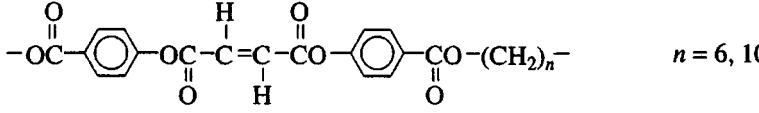
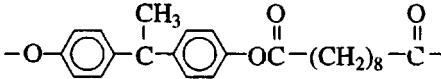
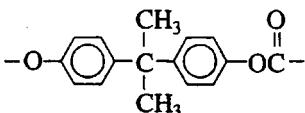
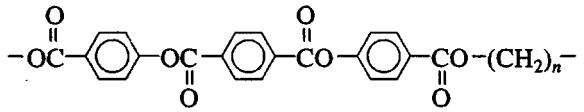
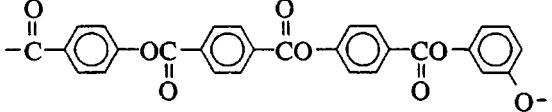
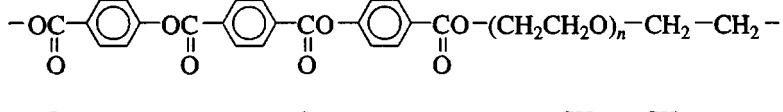
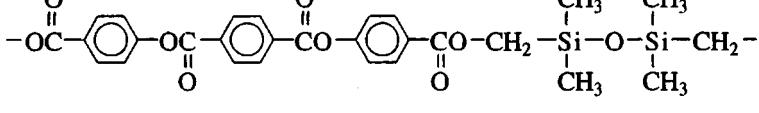
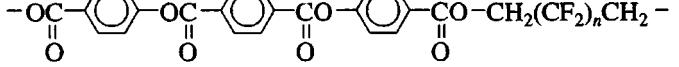
Рис. 1. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ полимера 1 в толуоле с $w_2 = 5\%$ при частоте 0.1 (a), 0.3 (б) и 1.2 МГц (в).

цесс I обусловлен подвижностью периферийной сложноэфирной группы – наиболее подвижной, граничащей с кинетически гибкой развязкой. Процесс II с более высокими временами релаксации может быть отнесен к реориентации сложноэфирных групп в центре мезогена, дополнительная заторможенность которых связана с ограничениями свободы внутреннего вращения, вносимыми ароматическими кольцами. Оба диэлектрических перехода отражают локальное движение различных частей мезогена, т.е. являются внутримезогенными.

Процесс III имеет времена релаксации на 2 порядка выше ($\tau = 10^{-6}$ с), чем процессы I и II, а также более высокие энергии активации ($U = 75$ кДж/моль).

Область диэлектрического поглощения, параметры которой аналогичны таковым для процесса III, была обнаружена ранее в растворах гребнеобразных полимеров с кристаллизующимися боковыми цепями [7], с мезогенными группами в боковых цепях [8, 9], с боковыми привесками, содержащими амидные группы, а также в растворах линейных полимеров (таблица, полимеры 2) [10]. Было показано, что параметры процесса не зависят от ММ. Это означает, что соответствующее ему движение не связано с подвижностью макромолекулы как целого и отражает значительно заторможенное движение отдельных участков макроцепи. Все указанные выше системы объединяет присутствие в макромолекуле групп, стимулирующих значительные взаимодействия боковых или

Химическая структура линейных термотропных полиэфиров

Полимер	Формула повторяющейся единицы	Литература
1		[23]
2		$n = 6, 10$ [20]
3		[15]
4		[15, 16]
5		$n = 5, 6, 10$ [18]
6		[19]
7		$n = 2, 3$ [18, 19]
8		[6]
9		$n = 3, 4$ [21]

основных цепей. Совокупность данных, полученных для растворов гребнеобразных и линейных полимеров с сильно взаимодействующими группами, позволяет сделать вывод о том, что процесс III связан с реориентацией групп в мезогенных фрагментах, входящих в молекулярные ассоциаты, присутствующие в растворе.

Для исследованных в настоящей работе полимеров в блочном состоянии при низких температурах (ниже температуры стеклования), как и для термотропных полиэфиров в работах [11–14], на зависимостях $\text{tg } \delta = \phi(T)$ наблюдаются две в различной степени разрешаемые области диэлектрической

дисперсии. Соответствующие значения времен релаксации и энергий активаций для этих процессов невелики ($\tau = 10^{-5}–10^{-7}$ с, $U = 30–50$ кДж/моль), что свидетельствует о локальном характере движения, ответственного за данные области релаксации. В качестве типичного примера на рис. 3 (кривая a) приведена температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для полимера 5 с $n = 10$. Логично предположить, что и для полимеров в блочном состоянии рассматриваемые диэлектрические переходы отражают подвижность сложноэфирных групп в центре мезогена и на его периферии.

Для подтверждения этого вывода были привлечены диэлектрические данные для полимеров 3 и 4, которые в данном случае можно рассматривать как модельные. В полимере 3 движение полярной группы, расположенной между ароматическим кольцом и полиметиленовой цепочкой из восьми метиленовых групп, моделирует подвижность периферийной сложноэфирной группы мезогена. В полимере 4 движение полярной группы, расположенной между двумя ароматическими кольцами, моделирует условия движения центральных сложноэфирных групп в исследуемых полимерах. Мономерное звено полимеров 3 и 4 содержит только одну полярную группу (COO или OCOO). Поэтому, как и следовало ожидать, на температурных зависимостях $\text{tg}\delta$ каждого из полимеров 3 и 4 при низких температурах наблюдается единственная область релаксации дипольной поляризации (рис. 3, кривые *б* и *в*) [15, 16]. Сопоставление кривых *a*, *б* и *в* на рис. 3 для полимеров 5, 3 и 4 показывает, что температурно-частотные координаты самого низкотемпературного перехода для полимера 5 совпадают с таковыми для полимера 3, а положение второго диэлектрического перехода для полимера 5 совпадает с таким для полимера 4. Это подтверждает заключение о том, что в полимере 5 локальный диэлектрический процесс со стороны низких температур может быть обусловлен подвижностью периферийных, а со стороны высоких температур – подвижностью центральных сложноэфирных групп мезогена.

Исследование с помощью метода ЯМР-спектроскопии полимера 5 ($n = 10$) свидетельствует о высокой подвижности периферийных ароматических колец мезогена с временами релаксации, близкими к временам релаксации, полученным в настоящей работе диэлектрическим методом [17]. Можно сделать вывод о том, что кинетический элемент периферийной части мезогена содержит ароматическое кольцо и сложноэфирную группу, граничащую с развязкой.

При исследовании локальной подвижности в полиэфирах различной структуры встает вопрос о влиянии строения мезогена и длины развязки на параметры локальных диэлектрических переходов. На рис. 4 приведены времена релаксации дипольной поляризации низкотемпературного процесса, обусловленного движением периферийных кинетических элементов для полимеров 2 и 5 ($n = 6$ и 10). Видно, что для полимеров обоих рядов время релаксации данного процесса зависит от длины развязки и в то же время практически не зависит от строения центральной части мезогена при одинаковой длине развязки. Последний факт означает, что движение кинетического элемента на периферии мезогена является автономным, не зависящим от строения его центральной части, и определяется длиной гибкой развязки.

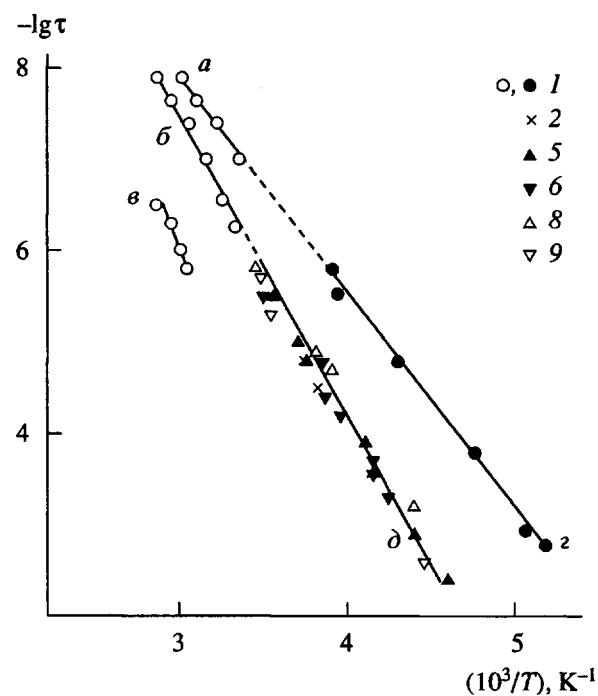


Рис. 2. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для полимера 1 в толуоле с $w_2 = 5\%$ (прямые *a*–*в*) и в блоке (прямые *2*, *δ*) для полимеров 1 и 2 ($n = 10$), 5 ($n = 10$), 6, 8 ($n = 2$) и 9 ($n = 3$) в области диэлектрического перехода, связанного с движением периферийных (прямые *a*, *2*) и центральных (прямые *б*, *δ*) сложноэфирных групп. Номера точек соответствуют номерам полимеров в таблице.

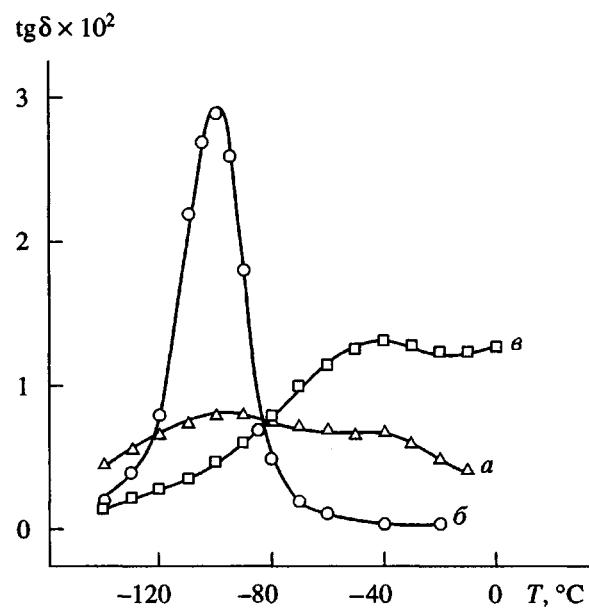


Рис. 3. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ при частоте 100 кГц для полимеров 5 с $n = 10$ (*а*), 3 (*б*) и 4 (*в*).

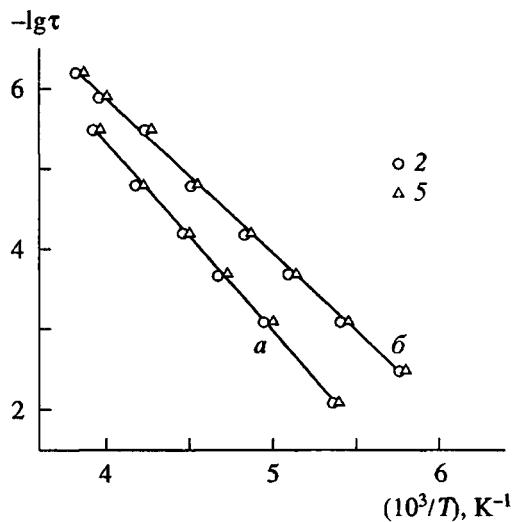


Рис. 4. Зависимость времени релаксации от обратной температуры в области диэлектрического перехода, обусловленного движением периферийных сложноэфирных групп для полимеров 2 и 5; $n = 6$ (α) и 10 (β).

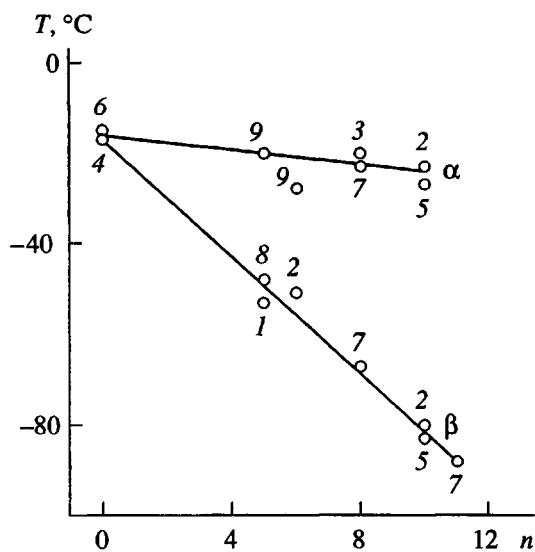


Рис. 5. Температурное положение $\operatorname{tg} \delta_m$ при 3 кГц в зависимости от числа атомов в линейной развязке в области диэлектрического перехода, обусловленного подвижностью центральных (прямая α) и периферийных (прямая β) сложноэфирных групп мезогена. Номера точек соответствуют номерам полимеров в таблице.

На рис. 5 представлены зависимости температурного положения $\operatorname{tg} \delta_m$ обеих областей диэлектрической дисперсии при 3 кГц от длины развязки для полиэфиров различного строения. Видно, что для всех развязок – полиметиленовых, фторпроизводных, полиоксиэтиленовых или полиди-

метилсилоановых – температуры локальных диэлектрических переходов и соответственно их времена релаксации описываются двумя кривыми для всех исследованных полимеров. Одна из этих кривых относится к процессу дипольной поляризации, связанному с движением сложноэфирных групп центральной части мезогена (прямая α), вторая – с движением периферийных сложноэфирных групп (прямая β). Обе зависимости являются прямолинейными. Температуры переходов, относящихся к подвижности центральных сложноэфирных групп, имеют небольшой наклон к оси абсцисс, т.е. практически не зависят от длины развязки. В то же время температуры переходов, соответствующих движению элементов, граничащих с развязкой, существенно зависят от ее длины, понижаясь с ростом n . Таким образом, данные рис. 5 отражают тот факт, что времена релаксации, относящиеся как к центральным, так и к периферийным группам COO для широкого набора исследованных здесь полимеров, не зависят от химической структуры мезогенной группы и типа развязки [22].

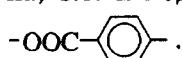
Заслуживает внимания факт, недавно установленный для термотропных гребнеобразных олигометиленов. Боковые цепи последних содержали мезоген – 4-цианобензольную группу, отделенную от основной цепи полиметиленовой развязкой $-(\text{CH}_2)_n-$ с нечетными n от 3 до 11. Для этого ряда олигомеров отмечено, что времена диэлектрической релаксации, связанные с внутримезогенным движением, являются нечувствительными к удлинению развязки, а времена релаксации диэлектрического процесса, обусловленного движением полярной группы, граничащей с развязкой, заметно уменьшались при увеличении n [24]. Это означает, что для гребнеобразных олигометиленов и термотропных линейных полиэфиров получены качественно аналогичные зависимости времени релаксации от длины развязки.

Можно полагать, что удлинение развязки приводит к увеличению подвижности прилегающих к развязке кинетических элементов мезогена и способствует пространственной ориентации мезогенных групп при образовании ЖК-порядка. При этом механизм влияния удлинения развязки на температуры перехода в ЖК-состояние с необходимостью включает в себя такой компонент как подвижность концевых элементов мезогена, т.е. оба явления имеют внутреннюю связь. Наличие локальной подвижности в мезогене можно рассматривать как кинетический фактор, способствующий достижению наиболее благоприятной для образования мезофазы упаковки макроцепей.

На рис. 2 наряду с данными для полимера 1 в растворе (прямые $a-e$) представлены температурные зависимости времени релаксации для полимеров в блочном состоянии: для полимера 1 в

области диэлектрического перехода, обусловленного подвижностью периферийных групп COO (кривая 4) и для ряда полимеров в области диэлектрического перехода, связанного с подвижностью центральных групп COO (прямая δ). Рисунок 2 демонстрирует весьма интересный с точки зрения молекулярной динамики факт: участки арениусовых зависимостей, относящихся к данным, полученным для раствора и для блочного состояния, с большой точностью попадают на одну и ту же прямую для процесса, обусловленного локальной подвижностью периферийных (прямые a , g) и центральных (прямые b , d) сложноэфирных групп. Это, во-первых, еще раз подтверждает правомерность идентификации рассматриваемых процессов и, во-вторых, свидетельствует о том, что времена релаксации и энергии активации дипольной поляризации для обоих локальных процессов оказываются одинаковыми в изолированной макромолекуле и в полимере в конденсированном состоянии. Сказанное выше означает, что вклад межмолекулярных взаимодействий в соответствующие энергетические барьеры не ощущим, а параметры локального движения определяются только внутримолекулярными взаимодействиями.

В принципе, неизменность внутримолекулярных взаимодействий и, соответственно, параметров обеих форм локальной подвижности при переходе от разбавленных (по крайней мере, в термодинамически плохих растворителях) растворов к полимеру в блоке подтверждает отнесение дипольных процессов к подвижности центральных или периферийных кинетических элементов мезогена, т.е. к подвижности групп $-OOC-R-COO$ или



Таким образом, совпадение кинетических характеристик диэлектрических процессов (τ и U) для полимеров в блоке и в умеренно разбавленном растворе свидетельствует об отсутствии влияния межмолекулярных взаимодействий на локальные внутримолекулярные движения в мезогене. Это подчеркивает предельную локализацию движения, ограничиваемого условиями внутреннего вращения, и позволяет сделать заключения о механизмах локального движения, являющегося источником соответствующего диэлектрического релаксационного перехода. В рассматриваемых полимерах механизм локального движения одинаков и в изолированных макромолекулах в растворе, и в конденсированном состоянии макромолекул для полимера в блочном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Attard G.S., Williams G., Gray G.W., Lacey D., Gemmel P.A. // Polymer. 1986. V. 27. № 2. P. 185.
2. Borisova T.I., Fridrikh S.A., Gotlib Yu.Ya., Medvedev G.A., Nikonorova N.A., Skorokhodov S.S., Zuev V.V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 72. P. 67.
3. Никонорова Н.А., Борисова Т.И. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 39.
4. Borisova T.I., Burstein L.L., Stepanova T.P., Nikonorova N.A. // Intern J. Polym. Mater. 1993. V. 22. P. 103.
5. Nikonorova N.A., Stepanova T.P., Malinovskaya V.P., Burstein L.L., Borisova T.I., Korshun A.M., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. S. 2771.
6. Zuev V.V., Smirnova G.S., Nikonorova N.A., Borisova T.I., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1990. V. 191. S. 2865.
7. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2115.
8. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2122.
9. Борисова Т.И., Степанова Т.П., Фрейдзон Я.С., Бурштейн Л.Л., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1754.
10. Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Гасилова Е.Р., Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 606.
11. Борисова Т.И., Никонорова Н.А., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 584.
12. Frosini V., de Petris S. Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers / Ed. by Chapoy L.I. London: Elsevier, 1985. P. 57.
13. Blundell D.R., Buckingham K.A. // Polymer. 1985. V. 26. № 11. P. 1623.
14. Gedde V.W., Liu F., Hult A., Gustafsson A., Jonsson H., Bogel R.H. // Polymer. 1991. V. 32. № 7. P. 1219.
15. Михайлов Г.П., Эйдельмант М.П. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 2. С. 287.
16. Yeo J.Y., Yeo A.F. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 1905.
17. Капранова В.М., Зуев В.В., Кольцов А.И., Скороходов С.С., Хачатуров А.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1658.
18. Билибин А.Ю., Теньковцев А.В., Пиранер О.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
19. Bilibin A.Yu., Ten'covtsev A.K., Piraner O.N., Pashkovsky E.E., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem. 1985. B. 186. S. 1575.

20. Bilibin A.Yu., Zuev V., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem., R. C. 1985. V. 6. P. 601.
21. Зуев В.В., Жукова Т.И., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 406.
22. Borisova T.I. // Macromol. Symp. 1995. V. 90. P. 153.
23. Зуев В.В., Смирнова Г.С., Тарасова И.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 784.
24. Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Стыханов А.И., Костромин С.Г., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 31.

Dielectric Spectroscopy and Regularities of the Local Molecular Mobility in Thermotropic Linear Polymers

**T. I. Borisova, L. L. Burshtein, N. A. Nikonorova, T. P. Stepanova,
and S. S. Skorokhodov**

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

Abstract—Dielectric losses in some thermotropic linear polymers with alternating flexible spacers and mesogenic fragments of various structure in the chain were studied in the frequency range from 60 Hz to 70 MHz. The studies were performed for in the block state polymers (below the glass transition temperature) and in semidilute solutions. Two relaxation processes related to local motions in the mesogenic fragments were discovered for both states of polymers. Mobility of the kinetic units in a mesogenic fragment, which are adjacent to the spacer, increases substantially with the spacer length. In contrast, the parameters of the relaxation process caused by mobility of the central part of the mesogenic fragment are virtually independent of on the spacer length. The mechanism of motion within the mesogenic fragment is proposed. This mechanism involves a small-angle rotation of rigid groups, whose length is determined by the conditions of internal rotation. The relaxation times and the activation energies for the corresponding relaxation of the dipole polarization are the same for the block polymers and their solutions; hence, the mechanisms of motion in the condensed state and in the individual macromolecules are identical.