

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ С ФЕНИЛБЕНЗОАТНЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ¹

© 2001 г. В. П. Малиновская*, Н. А. Никонорова*, Т. И. Борисова*,
Е. Б. Барматов**, В. П. Шибаев**, Р. Pissis***

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

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

***National Technical University of Athens
Departement of Physics, Zografou, Campus, 15780 Athens, Greece

Поступила в редакцию 01.11.2000 г.
Принята в печать 06.12.2000 г.

В диапазоне частот 1.5–12 МГц и температур –20...+80°C измерен фактор диэлектрических потерь растворов гребнеобразных полиметакрилатов, содержащих атомы хлора или йода в *пара*-положении концевого ароматического кольца фенилбензоатной мезогенной группы (растворитель толуол). Обнаружены четыре области дипольных потерь релаксационного характера, три из них приписаны локальным формам подвижности, а четвертая имеет признаки кооперативности и отнесена к движению мезогенных фрагментов в агрегатах. Увеличение объема заместителя при переходе от хлор- к йодзамещенному полимеру свидетельствует о существовании внутрицепной динамической корреляции всех локальных кинетических единиц мономерного звена.

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрическая релаксация в полимерах, находящихся в блочном состоянии и в растворах указывает на существование нескольких процессов, которые обусловлены локальным или кооперативным движением определенных кинетических единиц. Размеры кинетических единиц зависят от внутри- и межцепной динамической корреляции, т.е. от внутри- и межцепных взаимодействий, включая стерическое торможение. Основным механизмом внутримолекулярной подвижности является вращение, которое в ряде случаев может быть осложнено вкладом крутильных колебаний [1].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 97-1936).

E-mail: barmatov@libro.genebee.msu.su (Барматов Евгений Борисович).

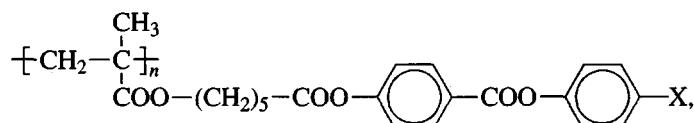
E-mail: nikon@imc.macro.ru (Никонорова Наталья Алексеевна).

В разбавленных или умеренно концентрированных растворах межцепная корреляция значительно ослаблена. Полимерная цепь имеет высокую кинетическую гибкость, и внутреннее вращение является доминирующим фактором, определяющим число релаксационных процессов и размеры кинетических единиц. Можно полагать, что внутримолекулярные формы движения в растворе имеют преимущественно локальный характер, при этом времена дипольной релаксации τ наблюдаемых процессов составляют как правило значения от единиц до нескольких десятков наносекунд. В тех случаях, когда в растворе происходит структурирование различного типа, способствующее кооперативности движения, времена релаксации могут достигать сотен и даже превышать тысячу наносекунд [2, 3].

Релаксационные процессы, связанные с внутрицепной подвижностью локального типа, в растворах и в блочном полимере могут различаться по механизму, так как развиваются на фоне по-

движной цепи для первых и замороженной – для вторых. Это означает, что в блочном состоянии времена релаксации локальных процессов значительно меньше времен сегментального движения. Ранее для некоторых линейных полиэфиров наблюдали совпадение времен релаксации локального процесса в блоке и в растворе при одинаковых температурах, но это следует рассматривать как редкое исключение [4]. Его можно объяснить, по-видимому, малыми углами внутреннего вращения соответствующего кинетического элемента.

Релаксационные свойства полимеров, в том числе механические и диэлектрические, непосредственно связаны с молекулярным движением, поэтому вопросы динамики макромолекул сохраняют актуальность в прикладном, и в теоретическом аспектах. Для полимеров, способных переходить в мезоморфное состояние, молекулярное движение



где $\text{X}=\text{Cl}$ (P-Cl); I (P-I).

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния концевых атомов X гребнеобразных ЖК-полимеров на локальные формы движения и внутрицепные корреляции изолированных макромолекул P-Cl и P-I в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и фазовое состояние полимеров описаны в работе [5]. Диэлектрическая проницаемость и фактор диэлектрических потерь растворов P-Cl и P-I в толуоле ($c = 4.07$ мас. % для P-Cl и 3.76 мас. % для P-I) измеряли в диапазоне частот 1.5–12 МГц и в интервале температур $-20\dots+80^\circ\text{C}$ в двухэлектродной титановой ячейке. Использовали измеритель добротности Е4-7 и высокочастотную установку для измерения диэлектрических потерь [6]. Времена релаксации определены из температурно-частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь по формуле $\Phi = 1/(2\pi f_m)$, где f_m – частота, при которой фактор диэлектрических потерь ϵ'' максимален. Энергию активации процессов диэлектрической поляризации как обычно определяли по наклону зависимостей $\lg f_m$ от $1/T$.

Таблица 1. Фазовые переходы ЖК-полимеров

Образец	Фазовые переходы, $^\circ\text{C}$
P-Cl	$G 57 S_A 108 (2.2) I$
P-I	$G 75 S_X 130 (4.6) I$

Примечание. S_X – неопределенная смектическая фаза; в скобках приведена теплота фазовых переходов в Дж/г.

представляет также интерес как необходимая предпосылка к реализации процессов структурообразования [4].

В настоящей работе были исследованы релаксация дипольной поляризации и внутримолекулярная подвижность галогенпроизводных полиметакрилатов с фенилбензоатными мезогенными группами в боковых цепях P-Cl и P-I в умеренно концентрированных растворах

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ'' для P-Cl и P-I . Видно, что, как и для ранее изученных гребнеобразных полимеров метакрилатного ряда с мезогенными группами в боковых цепях [1–3, 7, 8], в рассматриваемых системах наблюдается несколько областей диэлектрических потерь релаксационного характера. На зависимости $\epsilon'' = \phi(1/T)$ обнаружено четыре области релаксации дипольной поляризации, которые в порядке увеличения температуры обозначены как процессы I, II, III и IV. Температурно-частотные зависимости времени релаксации в аррениусовых координатах представлены на рис. 2. Величины времен релаксации и энергии активации для каждого из наблюдаемых процессов приведены в табл. 2. Низкие значения величины времен τ и энергии активации для процессов I, II и III свидетельствуют о релаксации локального типа, т.е. связанной с подвижностью кинетических элементов, локализованных в пределах отдельных группировок мономерных звеньев ЖК-полимера. Параметры самого медленного процесса IV указывают на некоторую кооперативность молекулярных движений.

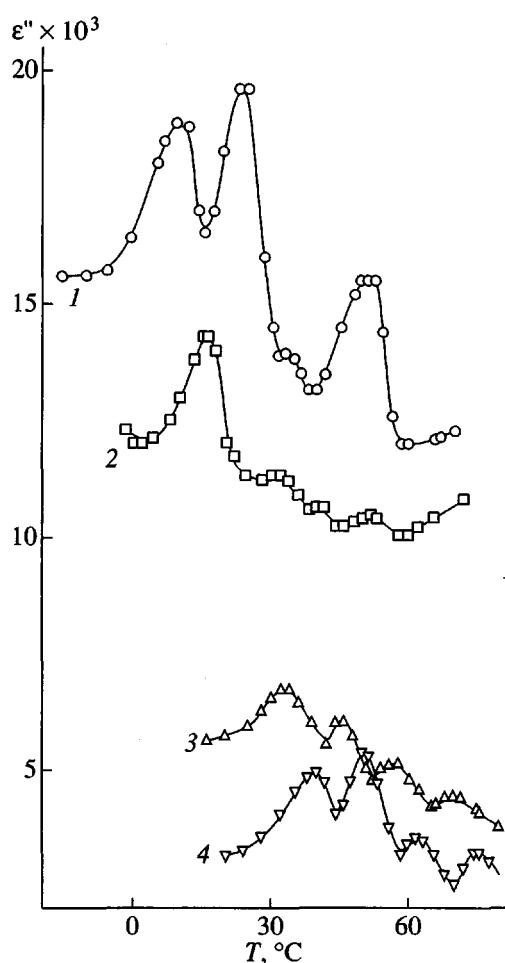


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ'' для П-Cl (1, 2) и П-І (3, 4) в толуоле при 3, 6 (1, 3) и 12 МГц (2, 4).

Основным структурно-динамическим фактором, определяющим молекулярную подвижность в полимерах рассматриваемого типа, следует считать поворотную изомерию в цепях. Мономерные звенья П-Cl и П-І содержат четыре полярные группы, подвижность которых может обусловливать диэлектрическую дисперсию на зависимостях $\epsilon'' = \phi(1/T)$. Такими группами являются три сложноэфирные группы и концевая полярная

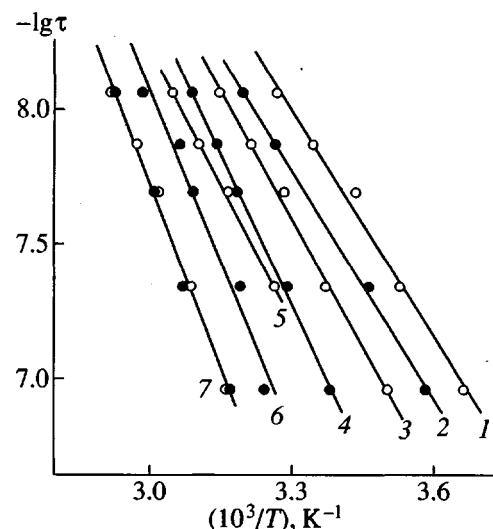


Рис. 2. Зависимости времен релаксации растворов П-Cl (светлые точки) и П-І (темные) от обратной температуры в области процессов I (1, 5), II (2, 6), III (3, 7) и IV (4, 7).

группа, в состав которой входит атом галогена в *пара*-положении и примыкающее к нему ароматическое кольцо. Учитывая наличие сопряженных связей в мезогенной группе, можно выделить три полярные группировки, каждая из которых участвует в молекулярном движении как самостоятельная кинетическая единица, хотя ее подвижность в той или иной степени коррелирована с ближайшим по цепи окружением.

В состав первой кинетической единицы входит сложноэфирная группа, прилежащая к основной цепи. Ее вращение зависит от строения основной цепи. Известно, что для метакрилатных производных стерические ограничения создают α -метильные группы основной цепи. Кроме того, основная цепь может испытывать дополнительную заторможенность при удлинении связей и при наличии достаточно сильных взаимодействий между боковыми цепями, например при агрегации боковых цепей или при образовании водородных связей [2, 3, 9].

Таблица 2. Времена дипольной релаксации τ при 20°C и энергии активации U процессов I, II, III и IV для растворов П-Cl и П-І в толуоле

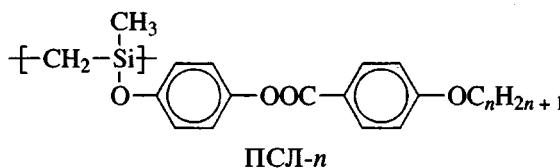
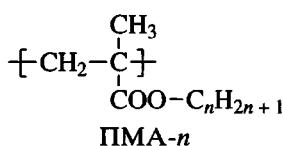
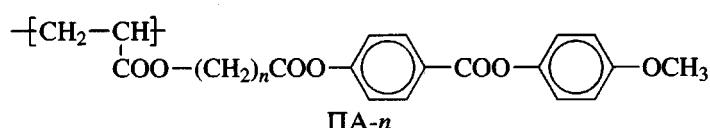
Процесс	τ , нс	U , кДж/моль						
	I		II		III		IV	
П-Cl	19	52	53	60	126	64	1320	84
П-І	32	55	115	67	416	77	1320	84

Вторая сложноэфирная группа между алифатической развязкой и ароматическим кольцом – это полярный центр кинетической единицы, содержащей несколько метиленовых групп развязки.

Наконец, третья кинетическая единица $-\text{OOC}-\text{Ph}-\text{X}$, являющаяся источником диэлектрического процесса в П-Cl и П-I, включает сложноэфирную группу в центре мезогенного фрагмента, которая из-за сопряжения связей может участвовать в движении только в совокупности с фенильным кольцом, содержащим концевой галоген.

Далее задача настоящей работы заключается в соотнесении каждого из четырех наблюдаемых в П-Cl и П-I релаксационных процессов с движением конкретных кинетических элементов макроцепи.

Для идентификации релаксационных процессов в П-Cl и в П-I целесообразно привлечь имеющиеся данные по диэлектрической спектроскопии растворов термотропных гребнеобразных поликарилатов (ПА-*n*), полиметакрилатов (ПМА-*n*) и полисилоксанов (ПСЛ-*n*) близкого химического строения.



При этом будет определено температурно-частотное положение областей максимума ϵ'' . Иными словами, будут сопоставлены времена релаксации и энергии активации наблюдаемых релаксационных процессов. Что касается значений ϵ''_{\max} , они зависят от ряда трудно учитываемых факторов (присутствие ионных примесей, влияющих на электропроводность, индуктивность при высоких частотах и т.п.) и поэтому не рассматриваются. Правомерность отнесения наблюдаемых диэлектрических процессов к ориентационной поляризации тех или иных полярных группировок основана на том, что кинетические характеристики связанных с ними локальных релаксационных процессов мало зависят от структуры основной макроцепи.

Времена релаксации самой низкотемпературной области диэлектрических потерь (процесс I) для П-Cl и П-I (рис. 3, кривые 1 и 2) можно сопоставить с соответствующими данными для ПА-5 [10] (рис. 3, кривая 3). На этот же рисунок нанесена аналогичная зависимость для кристаллизующегося гребнеобразного полигексадецилметакрилата ПМА-16 (рис. 3, кривая 4), в боковой цепи которого отсутствуют мезогенные фрагменты

и имеется только одна сложноэфирная группа, присоединенная к основной цепи [11]. Близость времен релаксации для П-Cl, П-I, ПА-5 и ПМА-16 дает основание отнести самый низкотемпературный процесс релаксации к дипольной ориентации группы COO, примыкающей непосредственно к основной цепи. Это заключение косвенно подтверждают данные для полимеров с силоксановой основной цепью ПСЛ-1 и ПСЛ-6, в которых боковая цепь присоединяется непосредственно к атому кремния основной цепи. В этих полимерах сложноэфирная группа, примыкающая к основной цепи, отсутствует, также отсутству-

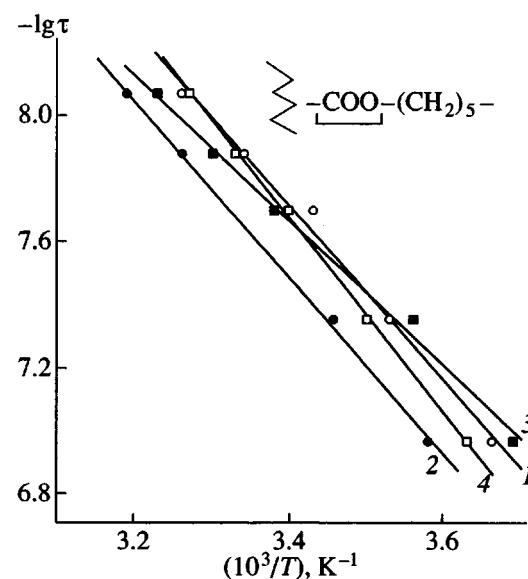


Рис. 3. Зависимости времен релаксации в растворах в области процесса I для П-Cl (1), П-I (2), ПА-5 (3) и ПМА-16 (4).

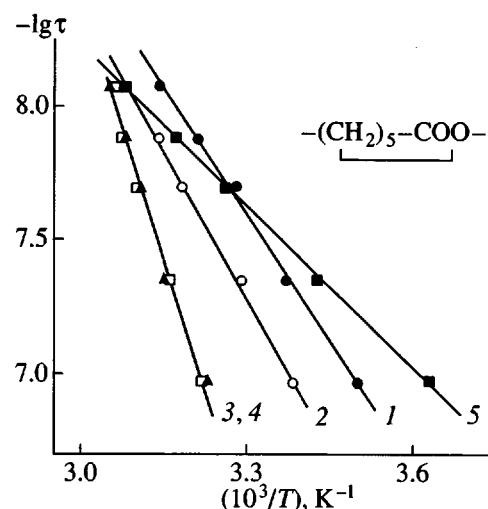
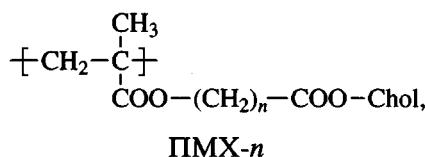


Рис. 4. Зависимости времен релаксации в растворах полимеров в области процесса II для П-Cl (1), П-I (2), ПА-5 (3), ПСЛ-1 (4) и ПМХ-5 (5).

ет соответствующий ей релаксационный процесс I [10, 11]. Времена релаксации процесса I зависят от кинетической гибкости развязки. Это приводит к тому, что в гомологическом ряду ПМХ-*n* с удлинением алифатической развязки *n* от пяти до десяти метиленовых групп происходит смещение релаксационной области к высоким температурам [2]



(Chol – холестерин).

Температурно-частотные координаты следующей по температурной шкале области диэлектрической релаксации для П-Cl и П-I (рис. 4, кривые 1, 2) оказываются близкими к таковым, наблюдавшим ранее для процесса II в ПА-5 [10] и ПСЛ-1 (кривая 3) [11], а также в ПМХ-5 (кривая 4) [12]. Согласно цитируемым работам, происхождение этой области диэлектрических потерь относят с подвижностью кинетической единицы, содержащей простую эфирную или сложноэфирную группу на границе между развязкой и мезогенным фрагментом.

Релаксационный процесс III в П-Cl и в П-I следует связать с вращением концевой кинетической единицы мезогенного фрагмента, поскольку более высокие времена релаксации этого процесса (табл. 2) коррелируют с относительно большими размерами кинетической единицы. Времена ре-

лаксации этого процесса существенно меняются при изменении строения концевой группы X.

Наконец, четвертая область релаксации (процесс IV), характеризуется временем на 1–2 порядка больше, чем для рассмотренных выше локальных процессов. Это указывает на присутствие в растворе частичной агрегации боковых цепей, обусловленной взаимодействиями между мезогенными фрагментами. Релаксационный процесс IV может быть отнесен к дипольной ориентации мезогенных фрагментов в агрегированных областях. Ранее явление агрегации наблюдали диэлектрическим методом в растворах гребнеобразных полимеров, которые в блочном состоянии образуют ЖК- или кристаллическую структуру [3, 7]. Температурно-частотные координаты процесса IV для П-Cl и П-I представлены единой кривой 4 на рис. 2, т.е. подвижность входящих в них фрагментов боковых цепей одинакова в обоих полимерах. Это означает, что отсутствуют принципиальные различия в структуре агрегации для П-Cl и П-I.

В заключение следует остановиться на влиянии, которое оказывает выбор атома галогена на локальное движение макроцепи. Рисунок 2 и табл. 2 показывают, что замена атома хлора на йод сопровождается возрастанием значений времени релаксации и энергии активации локальных процессов I, II и III. Причина этого явления, по-видимому, заключается в увеличении ван-дер-ваальсова радиуса при переходе от Cl к I, что усиливает влияние стерического фактора. Следует заметить, что плотность низкомолекулярного йодбензола выше по сравнению с хлорбензолом, а температуры плавления и кипения первого также выше, чем второго. Однако с точки зрения динамики макромолекулы в растворе интерес представляет усиление внутрицепной заторможенности в П-I по сравнению с П-Cl. Это проявляется в снижении подвижности не только концевых кинетических единиц, включающих галоген, но также и групп COO, прилежащих к основной цепи, и групп COO, соединяющих развязку с мезогенным фрагментом. Это указывает на существование в растворе данных полимеров динамической корреляции всех трех кинетических единиц, включая, по-видимому, и основную цепь. Одной из причин этого может являться объем заместителя X и связанная с ним жесткость основной цепи [2, 13]. Вторая причина может состоять в усилении взаимодействий мезогенных фрагментов в П-I и их дополнительная агрегация, что также увеличивает кинетическую жесткость основной цепи. В пользу этого предположения свидетельствуют более высокие температуры стеклования и прояснения П-I по сравнению с П-Cl. Таким образом, различие

времен и энергий активации локальных релаксационных процессов в растворе можно связать с влиянием жесткости основной цепи, возрастающей при введении в боковую цепь заместителей большего объема.

В отличие от растворов времена релаксации локальных процессов полимеров П-Cl и П-I в мезоморфном состоянии ниже T_c не зависят от X (X=F, Cl, Br, I) [14]. По крайней мере это надежно установлено для β -процесса, обусловленного подвижностью мезогенной группировки относительно оси мезогена, а также γ_1 -процесса, отражающего подвижность развязки [14]. Разумно предположить, что кинетические параметры самого низкотемпературного γ_2 -процесса, наблюдаемого в мезоморфном состоянии при $T < T_c$ и обусловленного подвижностью концевого фрагмента мезогенной группы с атомом галогена, должны зависеть от объема этого атома. Однако в рассматриваемых полимерах γ_2 -процесс наблюдается в виде плеча на температурной зависимости ϵ'' , что исключает возможность количественного определения значений времен релаксации и энергий активации, и не позволяет оценить влияние выбора галогена на релаксационные параметры.

Различие в свойствах локальной релаксации в разбавленных растворах, где основная цепь предельно подвижна и участвует в движении в совокупности с примыкающей к ней группой COO, и в мезоморфном блочном состоянии можно понять, если учесть, что во втором случае основная цепь практически неподвижна. При этом эксперимент указывает на отсутствие локального релаксационного процесса, который можно было бы соотнести с группой COO, примыкающей к основной цепи. Для гребнеобразных термотропных полимеров в мезоморфном состоянии наблюдается только локальное движение кинетических элементов, которые не включают участки основной цепи. Это означает, что при $T < T_c$ отсутствует механизм торможения локальных движений в мезогенных группах из-за увеличения кинетической жесткости основной цепи. Времена релаксации и активационные параметры локальных процессов в П-Cl и П-I в блоке оказываются неразличимыми [14].

Тот факт, что параметры кооперативного процесса IV нечувствительны к вариации X, свидетельствует о том, что в объем агрегата основная цепь не входит. Таким образом, влияние размеров атома галогена в ЖК-полимерах П-Cl и П-I

связано с изменением жесткости основной цепи. Это влияние проявляется только в растворе, когда основная цепь подвижна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. С. 271.
- Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 658.
- Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2115.
- Borisova T.I. // Macromol. Symp. 1995. V. 90. P. 153.
- Тао Юнцзе. Дис ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1999.
- Михайлов Г.П., Лобанов А.М., Платонов М.П. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 692.
- Борисова Т.И., Степанова Т.П., Фрейдзон Я.С., Бурштейн Л.Л., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1754.
- Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2122.
- Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 861.
- Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Бойко Н.И., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 708.
- Борисова Т.И., Степанова Т.П., Малиновская В.П., Костромин С.Г., Бурштейн Л.Л., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 1503.
- Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 83.
- Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 1. С. 132.
- Nikonorova N.A., Borisova T.I., Shibaev V.P., Barmanov E.B., Georgouassis G., Pissis P. // Makromol. Chem. (in press).

**Molecular Motions and Dielectric Relaxation
of Comb-Shaped Halogen-Containing Poly(methacrylates)
with Phenyl Benzoate Mesogenic Groups**

V. P. Malinovskaya*, N. A. Nikonorova*, T. I. Borisova*, E. B. Barmatov,
V. P. Shibaev** and P. Pissis*****

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

***Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

****National Technical University of Athens, Department of Physics,
Zografou, Campus, 15780 Athens, Greece*

Abstract—For the solutions of comb-shaped poly(methacrylates) containing chlorine or iodine atoms at the *para* position of the end aromatic ring of phenyl benzoate mesogenic group (solvent, toluene), the dielectric loss factor was measured in the frequency ranges 1.5–12 MHz and at temperatures from –20 to +80°C. Four regions of relaxation dipole losses were detected, three of which are ascribed to the local forms of mobility, while the fourth region exhibits the signs of cooperativity and is assigned to the movements of mesogenic fragments in aggregates. An increase in the bulkiness of a substituent on passing from a chlorine- to an iodine-substituted polymer provides evidence that interchain dynamic correlation exists between all local kinetic units of the monomer unit.