

УДК 541.64:539.199

## ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ МЕТИЛЕННОЙ РАЗВЯЗКИ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ И ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ ПОЛИАЗОМЕТИНЭФИРОВ С АЗОМЕТИНАРОМАТИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ В *ортo*-ПОЛОЖЕНИИ

© 2006 г. В. П. Малиновская, Т. И. Борисова, Н. М. Геллер,  
С. В. Федорова, С. С. Скороходов

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

Поступила в редакцию 08.12.2004 г.

Принята в печать 29.08.2005 г.

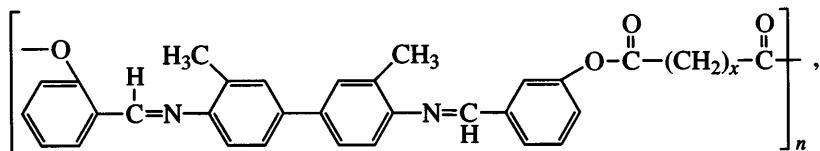
Исследована релаксация дипольной поляризации и измерены дипольные моменты для полиазометинэфиров с жесткими азометинароматическими фрагментами в *ортo*-положении и метиленовой развязкой разной длины в основной цепи. Установлено, что для этих полиэфиров в растворе характерно наличие четырех релаксационных процессов. Параметры молекулярной подвижности (время релаксации и энергия активации трех локальных процессов) немонотонно зависят от длины метиленовой развязки, проявляя эффект чет–нечет. Для четвертого крупномасштабного процесса эти параметры имеют высокие значения и монотонно увеличиваются с длиной развязки. Показано, что дипольный момент полиэфира является более высоким при нечетном числе метиленовых звеньев в развязке. Это может быть связано с особенностями конформации сложноэфирной части макромолекулы.

Наличие в полиэфирах наряду с жесткими мезогенными фрагментами гибких развязок создает условия для перехода полимера при нагревании в мезоморфное состояние. Первостепенное значение, как правило, отводится взаимодействию мезогенных фрагментов, а развязкам приписывается второстепенная роль некоего разбавителя или пластификатора. Однако накопленный за последнее время экспериментальный материал свидетельствует о более сложном влиянии развязки на формирование мезофазы. Это проявляется прежде всего при удлинении развязки, что вызывает, во-первых, одновременное понижение температур структурных переходов  $T_{жк}$  и  $T_{изотроп}$  [1–3]; во-вторых, ярко выраженный эффект чет–нечет для температур переходов, молярной постоянной Керра, параметра порядка [4–6]; в-третьих, зависимость типа мезофазы от длины и строения развязки [7–9].

E-mail: diel@imc.macro.ru (Малиновская Вера Петровна).

Изменение длины развязки отражается на гибкости как самой развязки, так и макромолекулы в целом. Поэтому исследование динамики развязки приобретает важное значение при определении условий формирования полимерных упорядоченных структур. Тенденция к молекулярной упорядоченности в полимерах имеет место только при наличии молекулярной подвижности, которая обеспечивает возможность соответствующего релаксационного процесса. В связи с этим проведено исследование релаксации дипольной поляризации с целью анализа молекулярной локальной подвижности и релаксационных процессов в полиазометинэфирах с жесткими азометинароматическими фрагментами в *ортo*-присоединении и метиленовой развязкой различной длины в основной цепи.

Были исследованы полиазометинэфиры (ПАЭ) следующей структуры:



обозначаемые ниже как ПАЭ- $x$  ( $x = 3-8$ ) в соответствии с числом  $x$  групп  $\text{CH}_2$ .

Наличие азометинаароматических фрагментов в *ортого*-положении обеспечивает хорошую растворимость указанных полимеров, что дает возможность изучить диэлектрическим методом динамику изолированной макромолекулы и оценить роль внутри- и межмолекулярных взаимодействий в процессах локального молекулярного движения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и основные характеристики полиэфиров описаны ранее [10].

Исследование диэлектрической релаксации в растворах проводили в диоксане и хлороформе на частотах  $3.6 \times 10^3 - 7 \times 10^7$  Гц.

Температурный интервал ограничивался температурами замерзания и кипения растворителей. Использовали очищенные и перегнанные растворители. В диоксане концентрация не превышала 5 мас. %, в хлороформе – 1.1 мас. %. Методика измерений описана в работе [11]. Времена релаксации  $\tau$  определяли по температурно-частотным зависимостям фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  из соотношения  $\tau = 1/2\pi f_{\max}$ , где  $f_{\max}$  – частота, при которой  $\epsilon''$  проходит через максимум. Энергию активации  $U$  релаксационных процессов диэлектрической поляризации находили по уравнению Аррениуса. Относительная погрешность определения  $\epsilon''$  не превышала 5 %.

Исследование дипольных моментов было проведено в диоксане. Дипольные моменты были изучены в интервале 25–70°C по методу Дебая. Методика измерения описана в работе [12].

Точность определения дипольного момента  $\pm 0.02$  Д. Дипольный момент  $\mu$  рассчитывали по формуле

$$\mu = 0.0128[(P_2 - R)T]^{1/2},$$

где  $P_2 = [3\alpha V_0/(\epsilon_0 + 2)^2]M + (V_0 + \beta)[\epsilon_0 - 1/\epsilon_0 + 2]M$ .

Здесь  $P_2$  – мольная поляризация;  $R$  – мольная рефракция, рассчитанная как сумма мольных рефракций связей;  $\epsilon_0$  и  $V_0$  – статическая диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении;  $M$  – молекулярная масса. Инкременты диэлектрической проницаемости  $\alpha = (d\epsilon/dw_2)_{w=0}$  и удельного объема  $\beta = (dV/dw_2)_{w=0}$  определяли из зависимостей диэлектрической проницаемости и удельного объема от массовой концентрации раствора  $W_2$  в области низких концентраций, где эти зависимости были линейными.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости фактора потерь  $\epsilon''$  на частоте 19 МГц для полизометинэфиров ПАЭ-6, ПАЭ-7 и ПАЭ-8. Общим для всех изучаемых полиэфиров является наличие четырех процессов диэлектрической релаксации (процессы 1, 2, 3, 4), отражающих четыре вида подвижности в макромолекулах данной структуры. Из рис. 1 видно, что максимумы фактора потерь  $\epsilon''$ , соответствующие одинаковым процессам для ПАЭ-6 и ПАЭ-8 (процессы 2 и 4), расположены практически при одной температуре, в то время как для ПАЭ-7 (процессы 1–3) они сдвинуты к более низким температурам. Аналогичные зависимости получены и для ПАЭ-3, ПАЭ-4 и ПАЭ-5.

На рис. 2 представлены зависимости времени релаксации  $\tau$  от обратной температуры для ПАЭ-6, ПАЭ-7 и ПАЭ-8, по которым были определены  $\tau$  и энергия активации  $U$  для соответствующих релаксационных переходов. Полученные значения  $\tau$  и  $U$  приведены в таблице.

Рисунок 3 и таблица демонстрируют ярко выраженный эффект чет–нечет для параметров релаксации дипольной поляризации  $\tau$  и  $U$  процессов 1–3, проявляющийся в возрастании этих величин при переходе от нечетного к четному числу групп  $\text{CH}_2$  в метиленовом фрагменте мак-

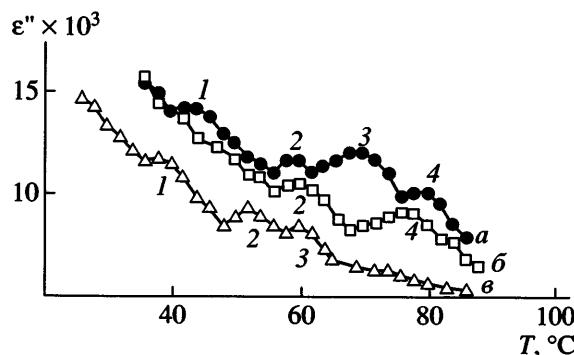


Рис. 1. Температурная зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  для растворов ПАЭ-6 (а), ПАЭ-8 (б) и ПАЭ-7 (в) в диоксане на частоте 19 МГц. Концентрация растворов 5 мас. %.

ромолекулы ПАЭ и в уменьшении  $\tau$  и  $U$  при обратном переходе.

Анализируя эти данные, можно высказать определенные представления о механизмах локальной подвижности в макроцепях изучаемых ПАЭ. Для определения конкретной кинетической единицы, ответственной за каждый релаксационный процесс, прежде всего следует рассматривать возможности внутреннего вращения группировок, включающих полярные группы.

Наблюдаемый во всех полиазометинэфирах процесс 1, имеющий наименьшие времена релаксации (рис. 2, таблица), можно связать с подвижностью полярной сложноэфирной группы ОСО в совокупности с некоторым числом групп  $\text{CH}_2$  линейной развязки. Абсолютные значения  $\tau$  и  $U$  для этого процесса указывают на локальный механизм молекулярной подвижности. Аналогичный процесс наблюдали ранее для ряда линейных по-

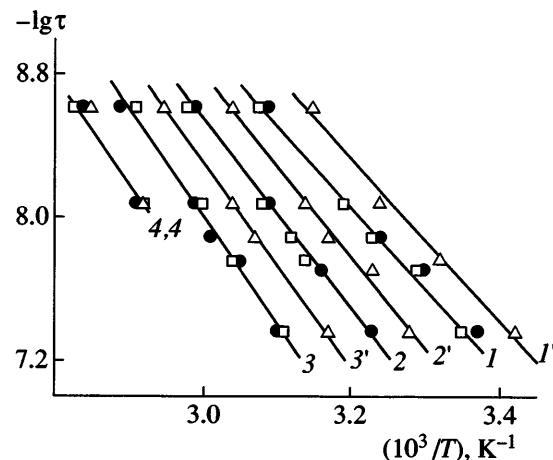


Рис. 2. Зависимость времени релаксации  $\tau$  от обратной температуры для процессов дипольной поляризации ПАЭ-6 и ПАЭ-8 (1–4), ПАЭ-7 (1'–4') в диоксане. Номер зависимости отвечает номеру процесса.

лиэфиров с конформационно-лабильными мезогенными группами [13].

Локальный процесс 2 обусловлен подвижностью полярного азометинового фрагмента, находящегося в *ортого*-положении. Времена релаксации  $\tau$  для данного процесса (таблица) больше, чем для процесса 1. Указанное различие в  $\tau$  (в 3–4 раза) может быть связано с внутрицепными стерическими условиями, так как бифенильные группы в жестком азометинароматическом фрагменте содержат метильные заместители.

Процесс 3 можно отнести к подвижности локализованных по цепи азометинароматических групп, которые взаимодействуют друг с другом как в одной цепи, так и в соседних цепях. Процесс происходит только в полимерах, имеющих азометинароматические последовательности в жест-

#### Параметры релаксационных процессов 1–4 для полиазометинэфиров в растворе

Полиэфир	$\tau^*$ , нс				$U$ , кДж/моль			
	1	2	3	4	1	2	3	4
ПАЭ-3	50	115	262	3020	64.5	66.7	74.4	96.7
ПАЭ-4	87	228	830	3020	84.0	87.9	87.9	96.7
ПАЭ-5	42	151	605	9600	69.1	80.6	82.0	120.9
ПАЭ-6	69	380	3800	15900	88.0	102.0	121.0	138.0
ПАЭ-7	38	138	870	15900	80.6	88.0	107.4	138.0
ПАЭ-8	69	380	3800	15900	88.0	102.0	121.0	138.0

\* При 293 К.

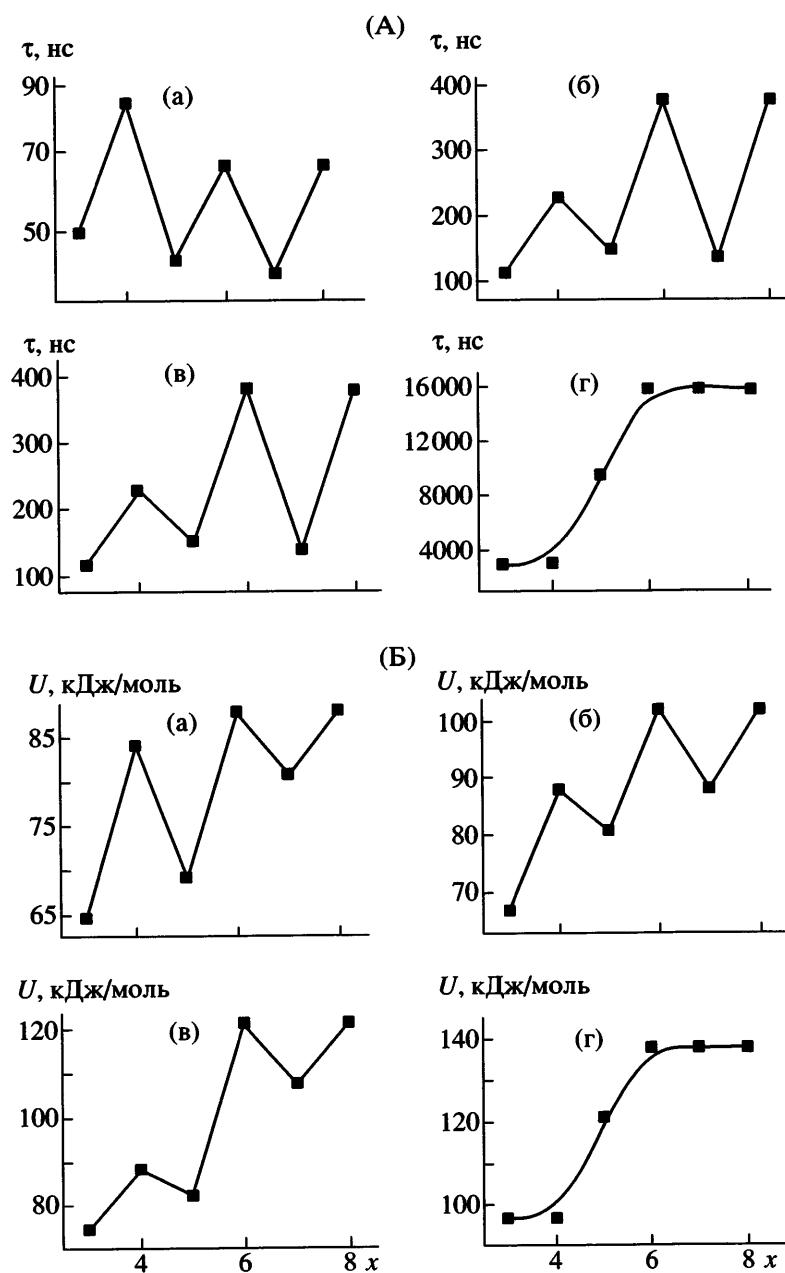


Рис. 3. Зависимость времени релаксации  $\tau$  (А) и энергии активации  $U$  (Б) от числа метиленовых звеньев  $x$  для процессов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г).

ком фрагменте, независимо от того, находятся они в *ортого*- или *пара*-присоединении [14].

Особенностью релаксационного поведения изучаемых полиазометинэфиров является наличие крупномасштабного процесса 4 (имеющего высокие значения параметров  $\tau$  и  $U$ ), который отражает подвижность в молекулярных ассоциатах. Такой процесс ранее наблюдали при исследовании диэлектрической поляризации в растворах

гребнеобразных полимеров [15] и термотропных линейных ЖК-полиэфирах [16].

В работах [5, 6] В.Н. Цветков с сотрудниками предложил разделить полимеры с мезогенными группами и гибкими связями на два типа в зависимости от молекулярной структуры.

1. Молекулы состоят из жесткой мезогенной (обычно ароматической) центральной части и од-

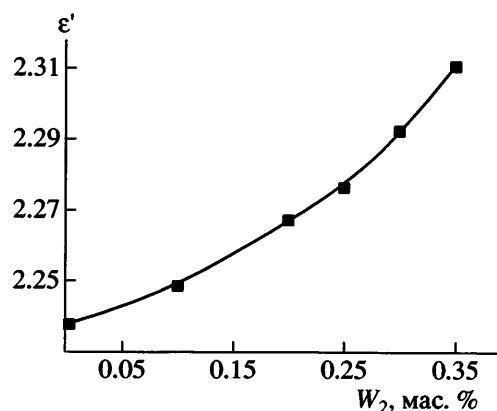


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  от концентрации  $w_2$  для полиэфира ПАЭ-5 в диоксане.

ной или (чаще) двух примыкающих к ней концевых алкильных цепей.

2. Молекулы, в которых центральной частью является гибкая метиленовая цепь, а жесткие мезогенные бифениловые группы – концевые участки молекулы.

В молекулах с мезогенной центральной частью удлинение концевой алкильной цепи на одну группу  $\text{CH}_2$  сопровождается изменением угла между *пара*-ароматической осью мезогенного ядра и крайней связью С-С цепи, что приводит к изменению ориентационного порядка в жидком кристалле. Напротив, в молекулах второго типа удлинение алкильной цепи на одну группу  $\text{CH}_2$  сопровождается изменением угла между *пара*-ароматическими осями двух мезогенных концевых участков молекулы, что вызывает более резкие изменения ориентационного порядка в жидком кристалле, чем в случае молекул с мезогенной центральной частью.

Изучаемые нами полиазометинэфиры можно отнести к первому типу полимеров, так как они состоят из жестких потенциально мезогенных азометинароматических последовательностей в *ортого*-положении и присоединенных к ним через полярную группу  $\text{OCO}$  гибких метиленовых спейсеров, находящихся в основной цепи. Наблюдаемый эффект чет–нечет для локальных процессов 1–3 может быть связан с различными углами расположения плоской полярной группы  $\text{OCO}$  относительно оси главной цепи. Изменение этого угла при переходе от четного к нечетному числу

звеньев  $\text{CH}_2$  существенно изменяет величину и направление дипольного момента макромолекулы и, следовательно, ориентацию дипольной поляризации в электрическом поле.

Необычный характер изменения параметров релаксации  $\tau$  и  $U$  процесса 4, не проявляющих эффект чет–нечет, можно объяснить, исходя из того обстоятельства, что в процессе образования упорядоченных структур большое значение имеет длина связки. Так, короткая метиленовая последовательность с  $x = 3$  или 4 достаточна для реализации ассоциированного состояния. Значения  $\tau = 3000$  нс и  $U = 97$  кДж/моль могут быть отнесены к подвижности в молекулярных агрегатах, скорее всего к образованию областей кластерного типа. Из таблицы и рис. 3А(г) и 3Б(г) следует, что в ПАЭ-6, ПАЭ-7 и ПАЭ-8 усиливается тенденция к образованию межмолекулярных ассоциатов при удлинении метиленовой связки. Более того, такие высокие значения параметров  $\tau$  и  $U$  ( $\tau = 15\,900$  нс,  $U = 138$  кДж/моль) свидетельствуют о кооперативном характере движения агрегированных ассоциатов.

Как мы уже отмечали, при изменении четности числа метиленовых звеньев меняются значения дипольного момента макроцепи. В связи с этим возникает вопрос о различии в конформационных свойствах полиэфиров на внутримолекулярном уровне. Интерес к исследованию дипольных моментов указанных полиазометинэфиров определяется тем, что в настоящее время нет информации по конформационным свойствам макромолекул рассматриваемого типа в растворах.

Определение дипольных моментов ПАЭ-5 и ПАЭ-6 было выполнено в растворах диоксана. На рис. 4 в качестве примера приведена зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  от концентрации ПАЭ-5 в диоксане при 25°C. Видно, что эта зависимость является нелинейной. Подобное поведение, которое наблюдалось и ранее при исследовании дипольных моментов полимеров с амидными группами в боковых цепях [17, 18] и линейных полисилариленов с амидароматическими фрагментами [19], указывает на образование устойчивых межмолекулярных ассоциатов. Поэтому инкремент диэлектрической проницаемости определяли в данном случае в области очень разбавленных растворов, где зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации явля-

ется линейной, и образование межмолекулярных ассоциатов исключено.

На рис. 5 представлены температурные зависимости инкрементов диэлектрической проницаемости  $\alpha$  и удельного объема  $\beta$ , а также дипольного момента  $\mu$  для ПАЭ-5 и ПАЭ-6. Видно, что дипольные моменты данных полиэфиров в интервале 25–70°C повышаются с температурой. Этот факт позволяет сделать определенные заключения об условиях внутреннего вращения в полизометинэфирах.

Наличие в макромолекуле трех полярных групп (сложноЭфирной и двух азометиновых, разделенных бифенильными радикалами) предопределяет проявление поворотной изомерии [20]. Согласно поворотно-изомерной теории, зависимость дипольного момента от температуры является прямым следствием заторможенности внутреннего вращения полярных групп в изучаемых полизометинэфирах.

При свободном внутреннем вращении суммарный дипольный момент должен определяться из простого соотношения

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_2^2)^{1/2},$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – дипольные моменты сложноэфирной и азометиновой групп. Как известно,  $\mu_1 = 1.8$  Д и  $\mu_2 = 1.57$  Д. Следовательно, в случае свободного внутреннего вращения дипольный момент полизометинэфира (ПАЭ-5 или ПАЭ-6) должен составлять 2.86 Д. Экспериментальные дипольные моменты ПАЭ-5 и ПАЭ-6 больше дипольного момента в условиях свободного внутреннего вращения, что можно объяснить повышенной склонностью молекул полизометинэфиров к ассоциированию.

Несмотря на то, что в молекулах ПАЭ-5 и ПАЭ-6 имеются одни и те же полярные группировки (сложноЭфирная и дифенилазометиновая) и химическое различие определяется лишь длиной неполярного метиленового спайсера, дипольный момент для ПАЭ-5 составляет 7.7 Д, а для ПАЭ-6 – 5.2 Д при 25°C. Различия в абсолютных значениях дипольных моментов в ПАЭ-5 и ПАЭ-6 во всем интервале температур определяются разным пространственным расположением полярной сложноэфирной группы относительно главной цепи макромолекулы. Более высокий дипольный момент в ПАЭ-5, имеющем нечетное

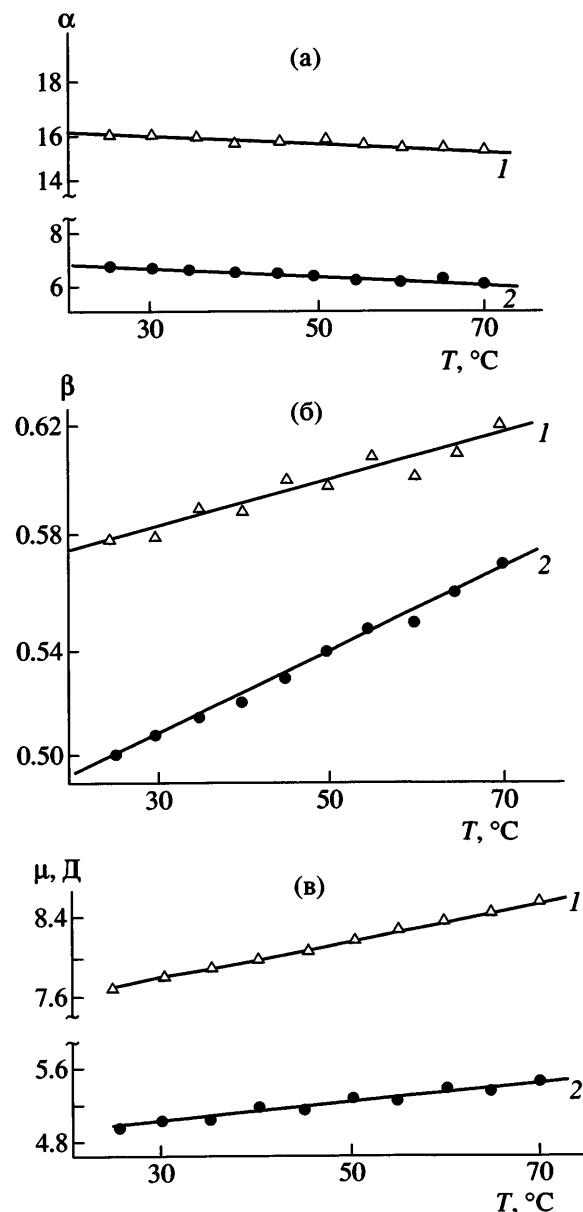


Рис. 5. Температурные зависимости инкрементов диэлектрической проницаемости  $\alpha$  (а) и удельного объема  $\beta$  (б), а также дипольного момента  $\mu$  (в) для растворов в диоксане ПАЭ-5 (1) и ПАЭ-6 (2).

число метиленовых звеньев, можно связать с конформацией сложноэфирной части макромолекулы. Вероятно, в этом случае предпочтительна более полярная *цис*-конформация сложноэфирной группы.

Таким образом, в результате исследования дипольных моментов и диэлектрической релаксации полизометинэфиров с жесткими азометинароматическими последовательностями с разным числом метиленовых звеньев в основной цепи по-

казано, что длина развязки существенно влияет как на равновесные, так и на кинетические свойства макроцепей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ober C.K., Jin J., Lenz R.W. // *Adv. Polym. Sci.* 1984. V. 59. P. 103.
2. Borisova T.I. // *Macromol. Symp.* 1995. V. 40. № 2. P. 153.
3. Zuev V., Smirnova G., Nikonorova N., Borisova T., Skorokhodov S. // *Makromol. Chem. B.* 1990. 191. № 12. S. 2865.
4. Jin J., Choi E., Ryu S., Lenz R.W. // *Polym. J.* 1986. V. 18. № 1. P. 63.
5. Цветков Н.В., Зуев В.В., Диденко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1265.
6. Цветков В.Н., Цветков Н.В., Зуев В.В., Диденко С.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1255.
7. Volksen W., Joon D.J., Cotts P.M. // *Macromolecules.* 1989. V. 22. № 10 P. 3846.
8. Perez E., Riande E., Belco A., Renavente R., Perena J.M. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 2. P. 605.
9. Belco A., Riande E., Perez E., Marugan M., Perena J.M. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 5. P. 1072.
10. Geller N.M., Skorokhodov S.S., Fedorova S.V. // Book of Abstrs. Int. Symp. of New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecules Formation. St.-Petersburg, 1997. P. 102.
11. Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Малиновская В.П., Жуков С.В., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1387.
12. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Малиновская В.П., Костромин С.Г., Шибаев В.П. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 11. С. 2899.
13. Окунева С.Н., Волков А.Я., Теньковцев А.В., Борисова Т.И., Григорьев А.И., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 9.
14. Борисова Т.И., Малиновская В.П., Осадчев А.Ю., Федорова С.В., Геллер Н.М., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. ( в печати ).
15. Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 658.
16. 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.
17. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Моисеенко В.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 7. С. 550.
18. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 628.
19. Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Малиновская В.П., Осадчев А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1737.
20. Волькенштейн М.В. // Строение и физические свойства молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 613.

### Effect of Methylene Spacer Length on the Molecular Mobility and Dipole Moment of Poly(azomethine esters) with Azomethinearomatic Groups in the Ortho Position

V. P. Malinovskaya, T. I. Borisova, N. M. Geller,  
S. V. Fedorova, and S. S. Skorokhodov

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

**Abstract**—Relaxation of dipole polarization is studied and dipole moments are measured for poly(azomethine esters) with rigid azomethinearomatic fragments in the ortho position and methylene spacers of various lengths in the backbone chain. These polyesters in solution are shown to be characterized by four relaxation processes. The molecular mobility parameters (relaxation time and activation energies of three local processes) depend nonmonotonically on the length of the methylene spacer and on the evenness or oddness of this length in particular. For the fourth large-scale process, these parameters have high values and monotonically increase with the spacer length. The dipole moment of the polyester is shown to be higher when the number of methylene units in the spacer is odd. This may be due to specific conformational features of the ester part of the macromolecule.