

УДК 541.64:537.2:532.73

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ОРИЕНТИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ РЕЛАКСАЦИЮ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРОВ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ

© 2007 г. Т. П. Степанова*, А. Н. Погребная**, В. М. Капралова**, С. С. Скороходов*

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

**Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Поступила в редакцию 27.03.2006 г.

Принята в печать 13.09.2006 г.

Проведено сравнительное исследование релаксации дипольной поляризации в отсутствие и при наложении внешнего ориентирующего электрического поля для линейных сегментированных полиэфиров с альтернирующими в цепи жесткими (оксифумароил-бис-4-оксибензоаты) и гибкими (метиленовые $-\text{CH}_2-$, этиленоксидные $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ и диметилсилоксановые $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$) фрагментами в разбавленных растворах. В полиэфирах, не проявляющих мезоморфных свойств в массе, наблюдаются несколько областей диэлектрического поглощения релаксационного характера. Они связаны с движением различных полярных фрагментов макромолекулы, протекающим по локальному механизму. В растворах полиэфиров, обладающих ЖК-свойствами в массе, наряду с диэлектрическими релаксационными переходами локального типа обнаружена релаксация дипольной поляризации крупномасштабного типа с большими значениями времен релаксации и энергии активации. Этот процесс связан с кооперативным движением мезогенных фрагментов в образованных ими ассоциатах. Во внешнем ориентирующем поле в растворе полиэфиров интенсивность диэлектрического поглощения возрастает, как правило, для всех типов диэлектрических переходов; времена релаксации и энергии активации претерпевают изменения только для крупномасштабных процессов.

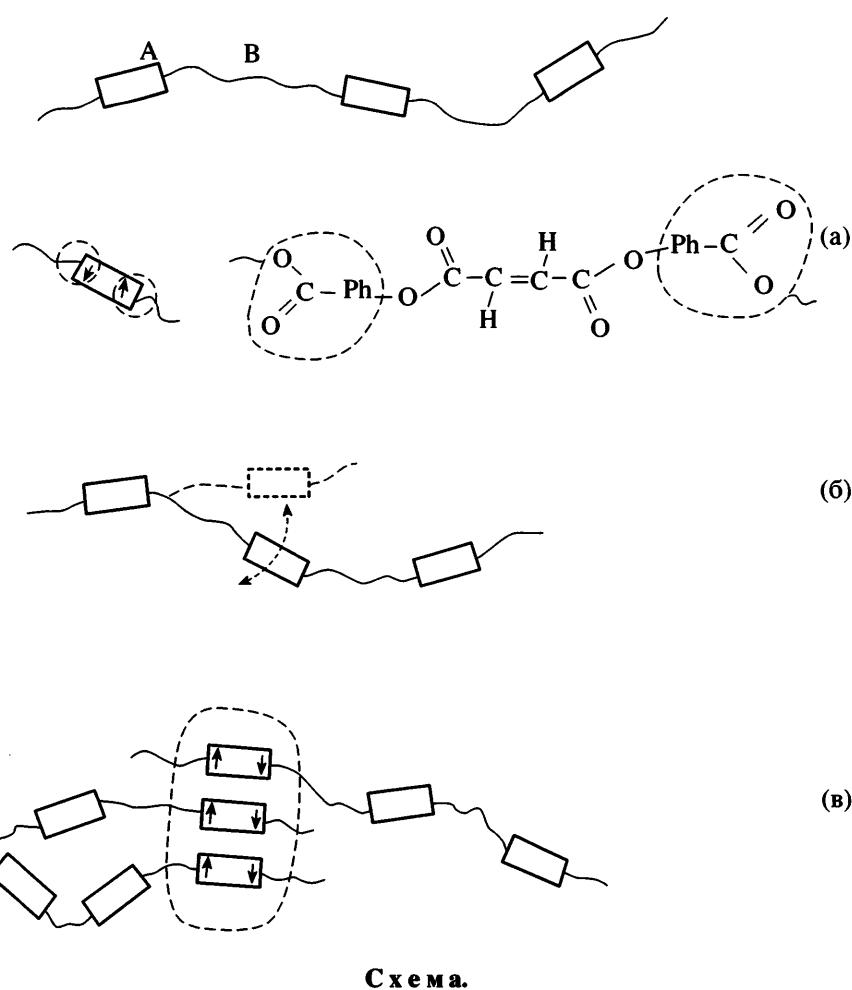
ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящей работы явилось продолжение изучения термотропных ЖК-полимеров в растворе методом диэлектроспектроскопии и установление влияния внешнего ориентирующего поля на релаксацию дипольной поляризации в макромолекулах различной химической структуры.

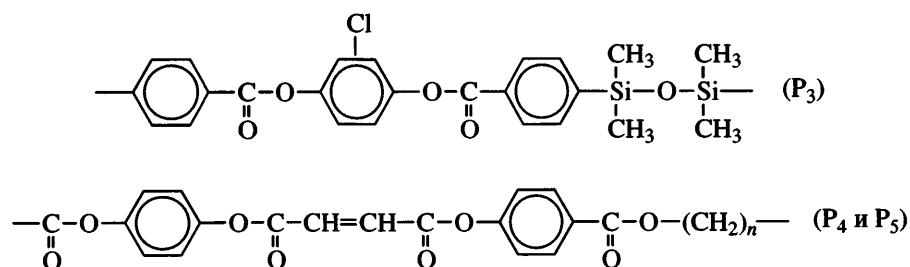
В линейных ЖК-полимерах, как и ранее в ЖК-полимерах гребнеобразного строения, была обнаружена множественность процессов релаксации дипольной поляризации [1]. Природу процессов релаксации в этих сложных по химическому строению полимерах устанавливали путем исследования полимеров, специально

синтезированных так, что варьировалось химическое строение кинетических фрагментов макромолекул [2–4]. Поскольку мезогенные фрагменты, как правило, содержат полярные группы (“диэлектрические метки”) различной природы, использование внешнего ориентирующего электрического поля E дает дополнительную информацию при идентификации структурных и релаксационных переходов в полимерах. В данной работе проведено сравнительное исследование молекулярной подвижности в линейных сегментированных полиэфирах в отсутствие и в присутствии внешнего поля. Указанные полимеры могут быть рассмотрены как регулярные сополимеры, состоящие из анизодиаметрических фрагментов А, соединенных гибкоцепными спейсерами В:

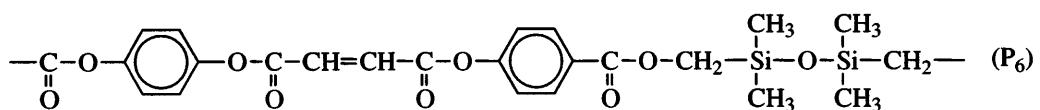
E-mail: t_stepanova2005@mail.ru (Степанова Тамара Павловна).



Ниже приведена структура мономерного звена линейных сегментированных полиэфиров.



где $n = 6$ и 10 соответственно),



Апробация метода диэлектрической релаксации полимеров в растворе во внешнем ориентирующем электрическом поле прове-

дена на линейных гибкоцепных полимерах полиметилметакрилате P_1 и поли- n -хлорсти- P_2 .

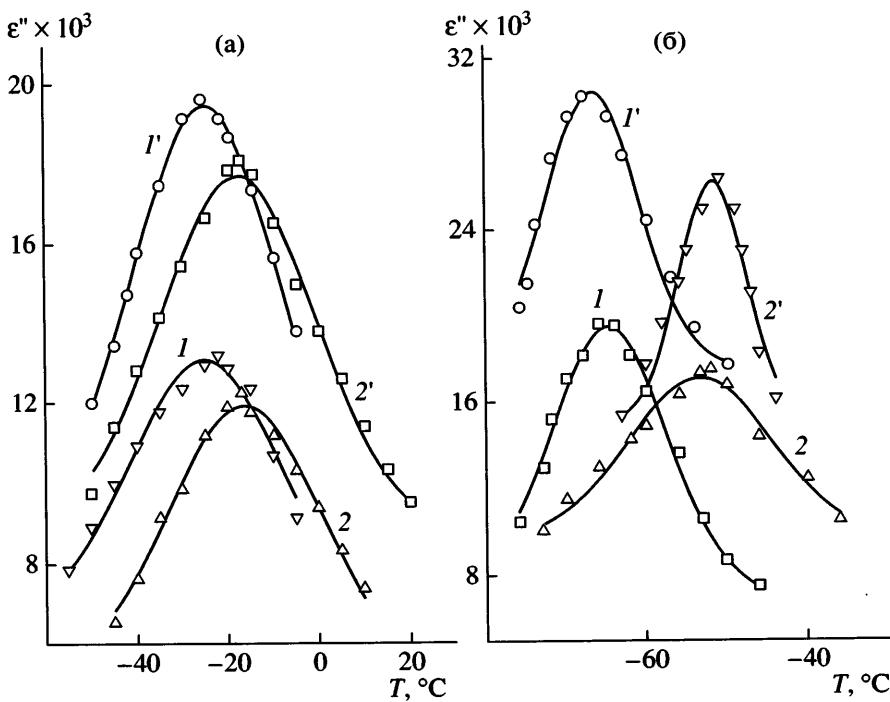


Рис. 1. Температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' в толуольных растворах P_1 ($w_2 = 3$ мас. %) (а) и P_2 ($w_2 = 5$ мас. %) (б) на частоте 0.15 (I, I') и 0.5 МГц ($2, 2'$); процессы $I', 2'$ – при $|E| = 10$ кВ/см.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры P_1 и P_2 синтезировали методом радикальной анионной полимеризации, они имели $M \sim 10^5$. Синтез полимеров P_3 – P_6 описан в работах [5–7]. ММ полимеров P_3 – P_6 не превышала 10^5 . Полимеры P_4 – P_6 обладают ЖК-свойствами в блоке. Раствор полимера помещали во внешнее электрическое поле постоянного тока в течение всего периода измерений диэлектрических параметров. Конденсатор с жидкостью (растворителем или раствором) $C_{изм}$ соединяли последовательно с блокирующим конденсатором $C_{бл}$ в цепь измеряющей аппаратуры стандартным способом [8]. Напряженность внешнего ориентирующего электрического поля в растворе задавали $|E| \sim 10^4$ В/см источником постоянного напряжения ВВС-1, и эта величина на несколько порядков меньше пробивного значения $\sim 10^{8–9}$ В/см для использованных растворителей и растворов. Измерения диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' проводили на частотах 10^3 – 10^7 Гц с использованием моста TESLA BM-484 и куметра TESLA BM-560 в интервале температур, ограниченном температурой кипения и замерзания рас-

творителя. Ошибка в измерении фактора диэлектрических потерь составляла $\pm 2\%$.

Времена релаксации дипольной поляризации τ определяли из температурно-частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь, согласно соотношению $\tau = 1/(2\pi f_{\max})$; энергию активации – по уравнению Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние внешнего ориентирующего электрического поля на дипольную релаксацию в модельных полимерах P_1, P_2 и P_3

В качестве иллюстрации на рис. 1 сопоставлены температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' полимеров P_1 и P_2 при $|E| = 0$ (кривые $I, 2$) и при $|E| \neq 0$ (кривые $I', 2'$) в толуольных растворах на двух частотах. Видно, что и для P_1 и для P_2 наблюдается одна область релаксации дипольной поляризации в обеих экспериментальных сериях; на одной и той же частоте температурное положение ϵ''_{\max} остается неизменным; значения ϵ'' возрастают, когда раствор находится под действием внешнего поля.

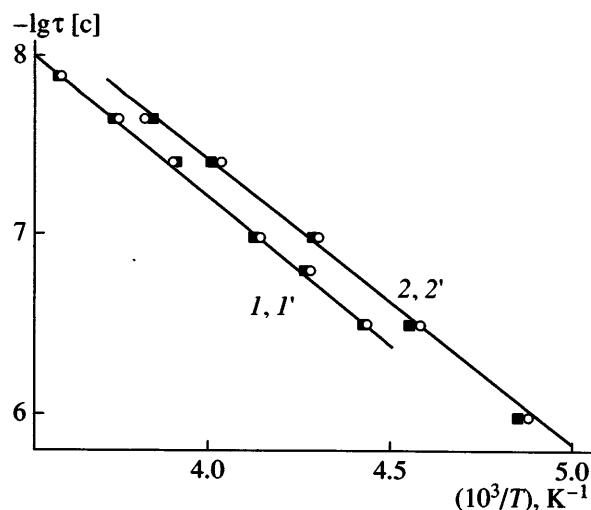


Рис. 2. Температурные зависимости времени релаксации τ в P_1 (1, 1') и P_2 (2, 2') в толуоле ($w_2 = 3$ и 5 мас. % соответственно). Процессы 1, 2 при $|E| = 0$ (темные точки) и 1', 2' при $|E| = 10$ кВ/см (светлые).

Из зависимостей $\epsilon'' - T$ определены времена релаксации τ , представленные на рис. 2. Для обоих полимеров совокупность времен релаксации τ в отсутствие и при наложении внешнего поля описываются единими линейными зависимостями $\lg \tau - 1/T$, из которых рассчитывали энергии активации процессов релаксации дипольной поляризации. Полученные параметры τ и U , равные 4–5 нс и ~29 кДж/моль, характерны для мелкомасштабных процессов, описываемых гауссовой статистикой макроцепей [9]. Согласно теории [9], процесс релаксации дипольной поляризации, наблюденный в P_1 и P_2 обусловлен реориентационным движением полярных боковых радикалов ($-\text{COOCH}_3$ и $-\text{PhCl}$) с некоторым участком главной цепи.

На рис. 3а представлены температурно-частотные зависимости ϵ'' в полимере P_3 при $E = 10$ кВ/см в сравнении с ранее полученными данными в работе [3]. Видно, что и при наложении поля в этом полимере сохраняются три области диэлектрической релаксации. Как и для случая полимеров P_1 и P_2 , при наложении внешнего поля в полимере P_3 температурное положение ϵ''_{\max} зависимостей $\epsilon'' - T$ не изменяется. Времена релаксации диэлектрической поляризации, полученные из зависимостей $\epsilon'' - T$ при $E \neq 0$ (рис. 3б), удовле-

творяют полученным ранее аррениусовым зависимостям $\lg \tau - 1/T$ для этого полимера.

Природу релаксационных процессов следует соотнести с кинетическими фрагментами приведенной выше структурной формулы мономерного звена полимера P_3 , который по своей молекулярной структуре аналогичен линейным ЖК-полимерам. Наличие осей внутреннего вращения во фрагменте А предполагает переориентацию полярных группировок: хлор-фениленового радикала ClPh и сложноэфирных групп, сопряженных с периферийными фениленовыми радикалами и атомом кремния $-\text{COO}-\text{Ph}-\text{Si}-$. Параметры процессов 1 и 1' – значения τ и U составляют 4 нс и 33 кДж/моль и соответственно оказываются близкими к значениям этих параметров для локального процесса, наблюдаемого в P_2 . Таким образом, можно полагать, что процесс 1 связан с переориентацией хлор-фениленового радикала PhCl . При $E \neq 0$ (рис. 3а, кривая 2') интенсивность процесса 1' значительно возрастает: ϵ''_{\max} увеличивается в ~5 раз. При исходном случайному расположении атома хлора в фениленовом кольце направление дипольного момента группы Cl-Ph (~1.6 Д) приобретает под действием внешнего поля преимущественную ориентацию по направлению поля, и диэлектрическая поляризация раствора возрастает.

Источником процессов 2 и 2' можно считать подвижность групп $\text{O}-(\text{C=O})-\text{Ph}-\text{Si}$. Эта молекулярная группировка объемнее и протяженнее, чем радикал (PhCl), и ее подвижность характеризуется большими значениями τ и U , которые составляют ~10 нс и 41 кДж/моль соответственно. При $E \neq 0$ величина ϵ''_{\max} для процесса 2' возрастает в наибольшей степени, в ~7 раз. Большие значения ϵ''_{\max} процесса 2' по сравнению с ϵ''_{\max} процесса 1' обусловлены двумя факторами: большими значениями дипольного момента кетонных групп $-(\text{C=O})-$ (2.8 Д) и мольной концентрации в макромолекуле. Форма зависимости $\epsilon'' - T$ процесса 2' несимметрична. Это может быть следствием неопределенности положения атома хлора в центральной части фрагмента А и его индукционного влияния на дипольный момент сложноэфирной группы.

Релаксационные процессы 3 и 3' расположены на температурно-частотных зависимостях ди-

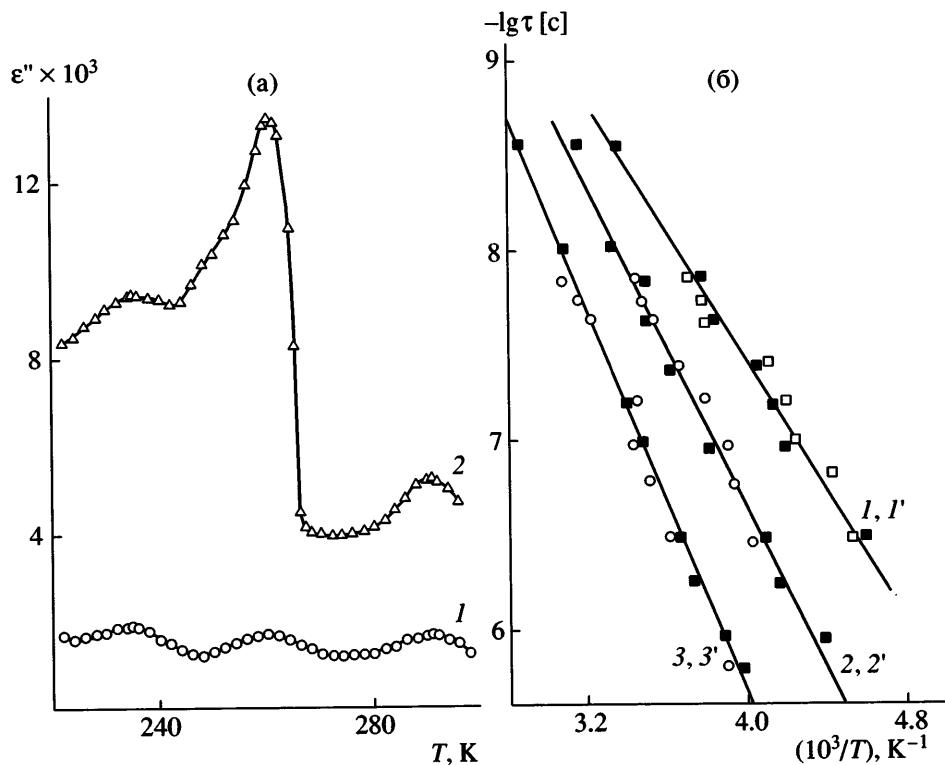


Рис. 3. Температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' (а) и времени диэлектрической релаксации τ (б) в P_3 в толуоле ($w_2 \sim 5$ мас. %) при 2.6 МГц. а: при $|E| = 0$ (1) и 10 кВ/см (2); б: процессы 1, 2, 3 при $|E| = 0$ (темные точки) и процессы 1', 2', 3' при $|E| = 10$ кВ/см (светлые).

электрических потерь при повышенных температурах. Время релаксации процессов 3 и 3' составляет ~ 50 нс и значительно превосходит значения времен релаксации процессов 1 и 1', а также 2 и 2'. Исследование полимера P_3 с разной ММ показало, что данный процесс не связан с вращением молекулы как целого, поскольку зависимость времени релаксации от ММ не наблюдалась [3, 10].

Времена релаксации $\tau \sim 10^{-8}$ с при энергии активации $U \sim 50$ кДж/моль процессов 3 и 3' характерны для молекулярного вращения вокруг короткой оси молекул низкомолекулярных ЖК-соединений [11]. Поэтому природу процессов 3 и 3' в P_3 можно связать с внутрицепным реориентационным движением жесткого фрагмента А как целого¹. По своей природе процессы 3 и 3' (внут-

римакромолекулярная сегментальная подвижность) также должны быть отнесены к мелкомасштабным процессам молекулярной подвижности. На схеме представлены два типа молекулярного движения, возможные в P_3 : заторможенное вращение полярных групп во фрагменте А (а) и сегментальная подвижность фрагментов А как целого (б).

Таким образом, приведенные результаты исследования диэлектрической поляризации модельных полимеров P_1 , P_2 и P_3 , не проявляющих ЖК-свойств в блоке, свидетельствуют о том, что в разбавленных растворах наблюдаются процессы дипольной релаксации, протекающие только по локальному механизму, и их параметры (τ , U) остаются неизменными под действием внешнего ориентирующего поля. Влияние поля оказывается на интенсивности дипольной поляризации ϵ''_{\max} , включающей зависимость от направления дипольного момента кинетических фрагментов макромолекулы, и позволяет с большей определенностью идентифицировать природу релаксационных процессов.

¹ В работе [12] было показано, что при 20°C значение экспериментального и рассчитанного по поворотно-изомерной теории дипольного момента низкомолекулярного вещества А (1,4-бис-(фенилкарбонилокси) хлорбензола μ_A и фрагмента А в мономерном звене P_3 ($\mu_{\text{эфф}}$) равно 2.42 и 2.3 Д соответственно. Это означает, что фактор Киркуда близок к единице $g = (\mu_{\text{эфф}})^2 / (\mu_A)^2 = 2.3^2 / 2.42^2 = 0.92$ и указывает на слабо коррелированное реориентационное движение фрагментов А в цепи P_3 .

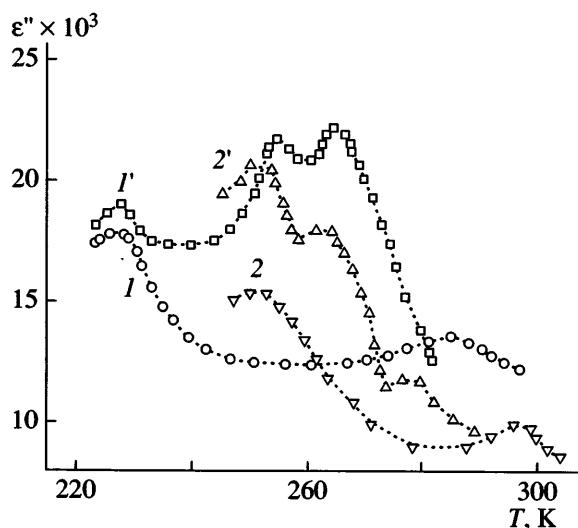


Рис. 4. Температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' раствора P_4 в хлороформе ($w_2 = 5$ мас. %) при 0.5 (1, 1') и 1.5 МГц (2, 2'); процессы 1', 2' при $|E| = 10$ кВ/см.

Влияние внешнего ориентирующего электрического поля на дипольную релаксацию в ЖК-полимерах P_4-P_6

В качестве иллюстрации на рис. 4 для ЖК-полимера P_5 приведены температурно-частотные зависимости ϵ'' на двух частотах, а на рис. 5 – аррениусовы зависимости времен релаксации для P_6 при $|E| = 0$ и при 10 кВ/см. Интересно отметить (рис. 4), что на зависимостях 1, 2 отсутствует средняя область диэлектрической дисперсии, фиксируемая на зависимостях 1', 2' при $|E| \neq 0$. Это обусловлено тем, что реориентационное движение центрального фрагмента, с которым связывается вторая область релаксации, является диэлектрически мало активным при $|E| = 0$ из-за компенсации противоположно направленных дипольных моментов групп COO [13]. При $|E| \neq 0$ число поллярных *цис*-конформеров центрального фрагмента возрастает, и на зависимостях 1' и 2' фиксируется соответствующий процесс релаксации дипольной поляризации.

Для рассматриваемых ЖК-полиэфиров P_4-P_6 зависимости $\lg \tau - 1/T$ линейные и единые для процессов 1, 1' и 2, 2' при $|E| = 0$ и при $|E| \neq 0$. Времена релаксации процесса 3 смешаются при $|E| \neq 0$ в область более низких температур (процесс 3'). Согласно структурным формулам молекул полиме-

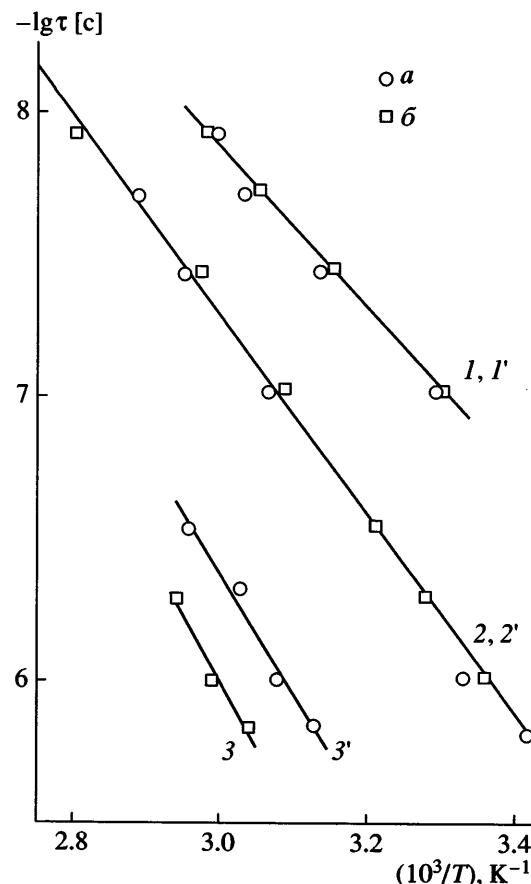


Рис. 5. Температурная зависимость времени релаксации τ в P_6 в толуоле ($w_2 = 3$ мас. %) для процессов 1'-3' при $|E| = 10$ кВ/см (а) и 1-3 при $|E| = 0$ (б).

ров P_4-P_6 , процессы 1 и 1', наблюдаемые при самых низких температурах, обусловлены подвижностью периферийных эфирных групп. Они наиболее подвижны, поскольку присоединены к кинетически гибким спейсерам [10]. Значения τ и U составляют ~ 14 нс (P_6), 17 нс (P_4, P_5) и ~ 54 кДж/моль (P_4-P_6) соответственно. Процессы 2 и 2' имеют большие по сравнению с процессами 1 и 1' времена релаксации ~ 42 нс (P_6), 70 нс (P_4, P_5) при 60°C и энергию активации ~ 66 кДж/моль (P_4-P_6), что указывает на более заторможенное реориентационное движение групп COO, связанных неполярной группой CH=CH в центральной части мезогенного фрагмента. По своим параметрам процессы 1, 1' и 2, 2' следуют отнести к мелкомасштабным. Наряду с локальными формами движения в полимерах P_4, P_5 и P_6 наблюдается процесс 3, времена релаксации которого при 60°C по сравнению с процессами 1 и 2 почти

на два порядка выше $\tau \sim 1.5 \times 10^{-6}$ с. В работе [10] также было показано отсутствие влияния ММ полимера на параметры процесса 3. По данным ЯМР и диэлектроспектроскопии в работах [14, 15] следует, что процесс 3 в этих полимерах обусловлен кооперативной формой реориентационного движения полярных мезогенных фрагментов в их ассоциатах согласно схеме (в).

Как и для ранее изученного циандифенилсодержащего гребнеобразного ЖК-полимера [16], полагаем, что уменьшение времени релаксации крупномасштабного процесса до величин $\tau \sim 4.3 \times 10^{-7}$ с (P_6) и 6×10^{-7} с (P_4, P_5) при 60°C в присутствии внешнего поля связано с возрастанием ориентационного упорядочения в ассоциатах мезогенных фрагментов макромолекул. В данном случае ориентационная подвижность перпендикулярных компонентов дипольных моментов сложноэфирных групп во фрагментах А, имеющих меньшие времена релаксации, становится преобладающей.

Приведенные в работе экспериментальные результаты и их анализ показали, что исследование внутреннего вращения и молекулярной подвижности полимеров различной структуры диэлектрическим методом во внешнем ориентирующем электрическом поле дает дополнительную информацию о специфике механизмов молекулярного движения и позволяет надежно идентифицировать природу релаксационных процессов. Влияние внешнего постоянного электрического поля на параметры кооперативного процесса релаксации дипольной поляризации в ЖК-полимерах в растворе в наших работах отмечено впервые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stepanova T.P., Burshtein L.L. // Chinese J. Polym. Sci. 1996. V. 14. № 1. P. 1.
2. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Степанова Т.П., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 38.
3. 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.
4. Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Малиновская В.П., Коршун А.М., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 738.
5. Bilibin A.Yu., Zuev V.V., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
6. Зуев В.В., Смирнова Г.С., Тарасова И.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 784.
7. Скороходов С.С., Асиновская Д.Н., Григорьев А.И., Волков А.Я., Лукасов С.В., Савенков А.Д., Жуков С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 237.
8. Kautzsch F. // Phys. Z. 1928. B. 29. S. 105.
9. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
10. Степанова Т.П., Меркурьева А.А., Асиновская Д.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1961.
11. 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.
12. Kresse M. // Fortschritte der Physik. 1982. B. 30. H. 10. S. 507.
13. Степанова Т.П., Жуков С.В., Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 645.
14. 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.
15. Степанова Т.П., Борисова Т.И., Осадчев А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1613.
16. Borisova T.I., Burshtein L.L., Stepanova T.P., Nikonorova N.A. // Int. J. Polym. Mater. 1993. V. 22 . P. 103.

The Effect of External Orienting Electric Field on Dielectric Relaxation of Segmented Polyesters in Dilute Solution

T. P. Stepanova^a, A. N. Pogrebnaya^b, V. M. Kapralova^b, and S. S. Skorokhodov^a

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

^b St. Petersburg State Technical University,
ul. Politekhnicheskaya 29, St. Petersburg, 194021 Russia
e-mail: t_stepanova2005@mail.ru

Abstract—A comparative study of dipole polarization relaxation in the absence and in the presence of external orienting electric field was performed for linear segmented polyesters with alternating rigid (oxyfumaroylbis-4-oxybenzoates) and flexible (methylene $-\text{CH}^2-$, ethylene oxide $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, and dimethylsiloxane $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$) fragments in dilute solutions. Polyesters that do not display mesomorphic properties in the bulk show several regions of dielectric absorption with relaxation character. These regions are associated with the motion via the local mechanism of different polar fragments of the macromolecule. In solutions of polyesters that possess LC properties in the bulk, large-scale dipole polarization relaxation with long relaxation times and high activation energies was revealed along with local dielectric relaxation transitions. This process is associated with the cooperative motion of mesogenic fragments in their associates. In an external orienting electric field, the intensity of dielectric absorption usually increases for all types of dielectric transition; relaxation times and activation energies experience changes only for large-scale processes.