

О КОНФОРМАЦИОННОМ ПЕРЕХОДЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИ-*N*-*n*-ОКТАДЕЦИЛАКРИЛАМИДА

*Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова,
В. М. Моисеенко, В. П. Шибаев*

Известно, что молекулярная упорядоченность и структура полимеров гребнеобразного строения в блоке и в гелеобразном состоянии однозначно фиксируются по данным рентгеноструктурного анализа [1]. В то же время в разбавленных растворах эти явления трудно обнаружить прямыми структурными исследованиями, хотя можно полагать, что структурная упорядоченность, реализуемая в блоке и в гелеобразном состоянии [2], предопределяется конформационными особенностями изолированных макромолекул. При изучении этих явлений в разбавленных растворах необходимо привлечение методов, фиксирующих близкодействие и конформационное состояние цепи (размеры, дипольные моменты, оптическая анизотропия и др.) [3].

В работе представлены результаты исследований температурных изменений дипольного момента, ИК-спектров и характеристической вязкости одного из гребнеобразных полимеров — поли-*N*-*n*-октадецилакриламида (ПАА-18) и его мономера (АА-18) в растворах с целью изучения конформационной стабильности и внутримолекулярной упорядоченности в этом полимере. Наличие амидной группы в боковой цепи (ПАА-18) предопределяет возможность образования водородной связи [4], которая может специфическим образом влиять на внутримолекулярный порядок, стабилизируя структурную организацию боковых цепей полимера.

Синтез ПАА-18 и некоторые молекулярные характеристики этого полимера приведены в [4]. Дипольные моменты ПАА-18 определяли в интервале температур 20—80° на основе измерения концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ , удельного объема раствора v , диэлектрического $\alpha = (d\epsilon/dv_2)_{w_2=0}$ и удельного объемного $\beta = (dv/dw_2)_{w_2=0}$ инкрементов растворов полимера при бесконечном разбавлении.

Измерение диэлектрической проницаемости проводили на звуковом мосте типа TESLA BM-400 с точностью 0,1% в стеклянном конденсаторе с плоскопараллельными платиновыми пластинами, который помещали в специальную колбу для термостатирования. Электрическая емкость пустого конденсатора составляла $C_0 = 54,5 \text{ нФ}$, объем заполнения $8,5 \text{ см}^3$. Удельные объемы растворов определяли с точностью 0,01—0,05% в интервале 20—90°.

Расчет дипольных моментов проводили по стандартной методике по формулам [5]

$$\mu = 0,0128 \{(P_{2\infty} - R_D) \cdot T\}^{1/2}$$

$$P_{2\infty} = p_{2\infty} M$$

$$p_{2\infty} = \frac{3\alpha v_0}{(\epsilon_0 + 2)^2} + (v_0 + \beta) \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2},$$

где $p_{2\infty}$, ϵ_0 и v_0 — удельная поляризация, диэлектрическая проницаемость и удельный объем раствора при бесконечном разбавлении, M — молекулярная масса мономерного звена полимера, T — абсолютная температура. Определение дипольных моментов проводили в области сохранения линейности концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости — 0,1—0,37 вес.% (рис. 1).

ИК-спектры растворов ПАА-18 в CCl_4 с концентрацией 0,6% были сняты в области полос поглощения водородных связей при 30, 40 и 50°.

Измерения характеристической вязкости раствора проводили в капиллярном вискозиметре в интервале температур 20—70°.

Ранее было показано, что тенденция к внутримолекулярной агрегации, обусловленная взаимодействием боковых ответвлений в гребнеобразных полимерах, усиливается при ухудшении качества растворителя [6]. В соответствии с этим, исследование температурной зависимости дипольного момента и характеристической вязкости было проведено в плохом по тер-

модинамическому качеству растворителю — толуоле. Температура гелеобразования ПАА-18 в толуоле равна 10° . Явление гелеобразования при 10° фиксируется как визуально, так и по изменению диэлектрических параметров системы. Из рис. 2 видно, что резкое падение значения диэлектрической проницаемости при 10° является критерием гелеобразования в системе [7]. На рис. 3 приведены первичные экспериментальные данные, на основании которых были рассчитаны дипольные моменты (диэлектрический инкремент α и инкремент удельного объема β).

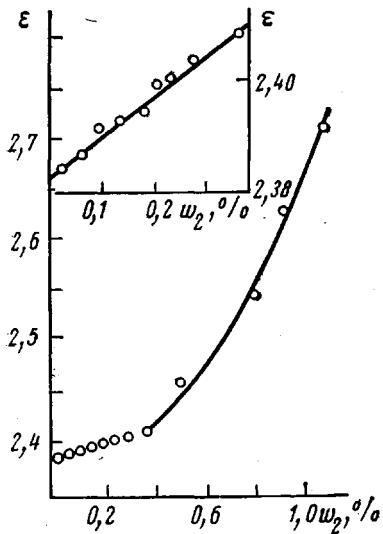


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости раствора ПАА-18 в толуоле, 20°

Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости раствора ПАА-18 в толуоле; $w_2 = 0,37$ вес. %

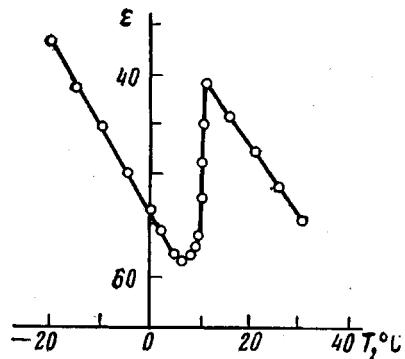


Рис. 2

Эти результаты свидетельствуют о специфических свойствах раствора ПАА-18 в интервале температур $30-40^\circ$. На температурной зависимости α имеет место резко выраженный разрыв (область нестабильных и больших значений диэлектрического инкремента). Данная зависимость является хорошо воспроизводимой при прямых и обратных повторных температурных измерениях. Для сравнения здесь же дана температурная зависимость диэлектрического инкремента низкомолекулярного аналога АА-18. Как видно, никаких аномалий в этом случае не наблюдается, имеет место монотонное изменение диэлектрического инкремента во всей области температур. Характерный излом имеется место и на зависимости инкремента удельного объема от температуры, который также четко фиксируется в той же области температур.

Из рис. 4, а видно совершенно отчетливо две области изменения дипольного момента (до 20° и при $T > 40^\circ$). Учет температурной зависимости дипольного момента мономера АА-18 позволяет оценить наблюдавшиеся изменения в терминах корреляционного параметра $g = \mu_{\text{эфф}}^2 / \mu_0^2$ (рис. 4, б), характеризующего внутримолекулярное близкодействие в полимерной цепи [3]. Представленные данные однозначно свидетельствуют о том, что в интервале температур $30-40^\circ$ в макромолекулах ПАА-18 имеет место определенное изменение конформационного состояния.

Ранее отмечалось, что подобные аномалии в температурной зависимости дипольного момента наблюдали в растворах поли-*n*-хлорстиrolа и стереорегулярного ПММА [8, 9]. Однако для ПАА-18 характерна большая резкость и острота конформационного перехода и значительно большие изменения дипольного момента до и после температуры перехода.

Две ветви в зависимости дипольного момента и корреляционного параметра от температуры являются отражением наличия двух типов внутримолекулярной структуры ниже и выше температуры перехода. Следует

отметить, что наличие перехода фиксируется не только по молекулярным параметрам, связанным с электрическими характеристиками. На рис. 4, в приведена зависимость характеристической вязкости от температуры, из которой видна аномалия в той же области температур; зависимость удельного парциального объема от температуры, рассчитанная из инкремента удельного объема, также имеет характерное изменение при 30—40° (рис. 4, г).

Рис. 3. Температурная зависимость инкремента диэлектрической проницаемости α (1, 2) и инкремента удельного объема β (3) ПАА-18 (1, 3) и мономера АА-18 (2) в толуоле

Рис. 4. Температурная зависимость dipольного момента (а), параметра корреляции (б), характеристической вязкости (в) и парциального удельного объема (г) ПАА-18 в толуоле

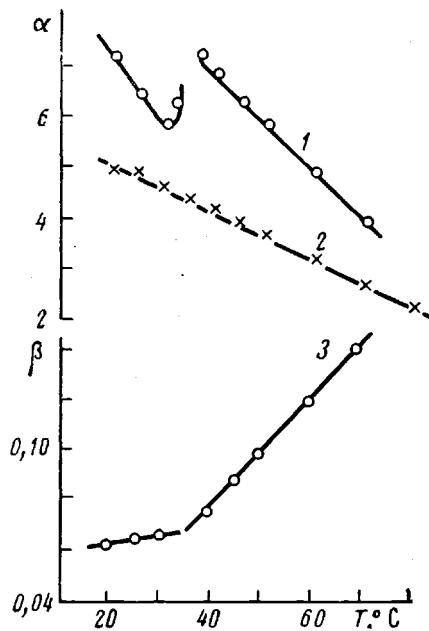


Рис. 3.

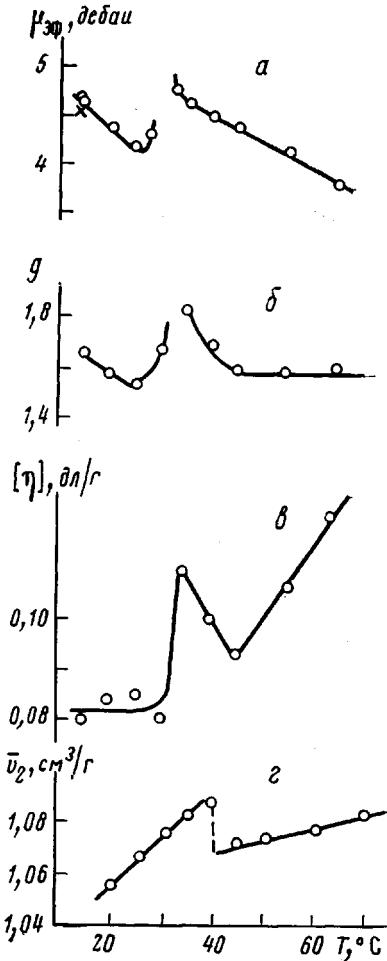


Рис. 4.

Возникает вопрос о роли в наблюдаемом явлении внутримолекулярной водородной связи, которая реализуется в полимерной цепи ПАА-18 [4]. С этой целью были сняты ИК-спектры ПАА-18 в растворе в CCl_4 ($c = 0,6\%$) при 30, 40 и 50° в области полос поглощения связанных амидных групп водородной связью 3300 cm^{-1} (рис. 5). Для количественной оценки относительной величины интенсивности полосы поглощения, характеризующей водородную связь, были рассчитаны значения отношения $D = D_{\text{H}}/D_{\text{CH}}$, где D_{H} — оптическая плотность, соответствующая полосе поглощения в области 3300 cm^{-1} , D_{CH} — оптическая плотность, соответствующая полосе поглощения в области 2940 cm^{-1} (валентные колебания CH-связей). В свою очередь $D_{\text{H}} = \lg I_0/I_{\text{H}}$ и $D_{\text{CH}} = \lg I_0/I_{\text{CH}}$, где I_0 , I_{H} и I_{CH} — интенсивности линии фона, полос поглощения водородных и CH-связей соответственно. Рассчитанные из ИК-спектров значения D для 30, 40 и 50° оказались равными между собой ($D = 0,57$). В связи с

этим можно утверждать, что в области температур 30—50° водородные связи остаются неизменными, и экстремальный характер изменения ряда молекулярных параметров не связан с разрывом водородных связей.

Таким образом, совокупность представленных данных свидетельствует о том, что в гребнеобразных полимерах с внутримолекулярной водородной связью, которая усиливает молекулярное взаимодействие в клубке и

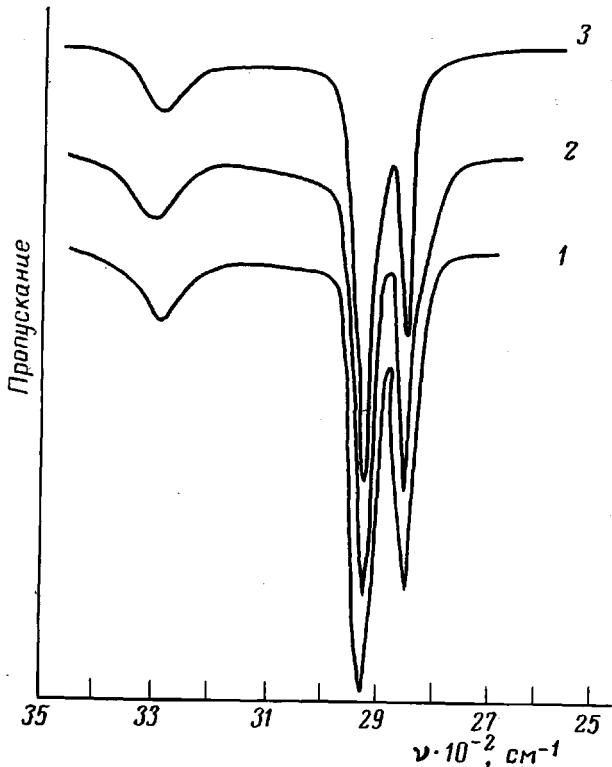


Рис. 5. ИК-спектры растворов ПАА-18 в CCl_4 , снятые при 30 (1), 40 (2) и 50° (3)

является дополнительным фактором, стимулирующим ориентационный порядок в системе, удается фиксировать два вида структурной упорядоченности боковых групп и наблюдать температурный переход из одного конформационного состояния в другое без разрыва водородных связей.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. N. A. Platé, V. P. Shibaev, Macromolec. Rev., 8, 117, 1974.
2. R. V. Talrose, V. P. Shibaev, N. A. Platé, J. Polymer Sci., C 44, 35, 1974.
3. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
4. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, В. М. Моисеенко, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B17, 229, 1975.
5. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Высокомолек. соед., 4, 270, 1962.
6. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B17, 397, 1975.
7. А. И. Артиков, Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Д. А. Дмитриченко, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A17, 2552, 1975.
8. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Андреева, Высокомолек. соед., A9, 2693, 1967.
9. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A11, 2537, 1969.