

УДК 541.64:539.2

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРА
ПОЛИ-*N*-*n*-ОКТАДЕЦИЛАКРИЛАМИДА**

**Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А.,
Шибаев В. П., Моисеенко В. М., Платэ Н. А.**

Изучены закономерности диэлектрической релаксации, оптического показателя преломления, ИК-поглощения и термомеханического поведения поли-*N*-*n*-октадецилакриламида в интервале температур -170 — $+160^\circ$. Обнаружены переходы в области плавления боковых цепей полимера, а также вблизи температуры стеклования и в высокозластическом состоянии. Предложена молекулярная интерпретация наблюдаемых процессов.

Дисперсионные взаимодействия между *n*-алкильными участками боковых привесков в гребнеобразных полимерах определяют тенденцию к структурообразованию, которое в блочном состоянии соответствует кристаллизации метиленовых последовательностей [1, 2]. Строение участка бокового привеска, посредством которого *n*-алкильная группа соединяется с основной цепью, определяет тип кристаллической упаковки. Так, в изотактических поли- α -олефинах боковые привески уложены в ромбические ячейки [3], в поли-*n*-алкилакрилатах, метакрилатах и сложных виниловых эфирах — в гексагональные [1].

От того же фактора зависит количество метиленовых групп, входящих в кристаллические образования, доля которых убывает при переходе от акрилатов к сложным виниловым эфирам и далее — к поли-*N*-*n*-алкилакриламидам [4]. Можно полагать, что от свободы внутреннего вращения групп, выполняющих «шарнирные» функции в местах присоединения боковой цепи к основной, зависит не только тип кристаллической упаковки, но и объем, и совершенство кристаллических структур.

Особенности кристаллического строения влияют на характеристики кинетических переходов макромолекул в кристаллической и в аморфной областях полимера. Поэтому строение участка боковой цепи в месте присоединения ее к основной должно иметь существенное влияние на комплекс физических свойств, зависящих не только от химического строения, но и от надмолекулярной структуры полимеров.

Параметры релаксационных процессов в аморфных участках позволяют получить количественные оценки их подвижности — скоростные (времена релаксации, активационные величины) и амплитудные.

Кристаллизация боковых цепей, как и любой другой вид надмолекулярных перестроек, осуществляется в условиях, при которых элементы образующейся структурной ячейки приобретают достаточную подвижность. Поэтому изучение молекулярной подвижности и кинетических переходов в процессе кристаллизации (плавления) в гребнеобразных полимерах с заданным строением шарнира представляет возможность получить сведения о влиянии строения последнего на кинетику кристаллизации и однородность образующихся структур.

В данной работе исследовалось влияние строения шарнирного участка боковой цепи на структуру и кинетические переходы в гребнеобразных полимерах. Объект исследования поли-*N*-*n*-октадецилакриламид (ПАА-18) отличается от изученных ранее поли-*n*-алкилакрилатов способом соединения боковых цепей с главной, т. е. в нем сложноэфирная группа замещена на амидную. При большом сходстве строения этих групп (обе они имеют предпочтительную *транс*-конформацию, вследствие частичной гибридизации связей CO—O и CO—NH являются плоскими жесткими образованиями) для амидной группы характерны значительно больший дипольный момент ($3,8D$ по сравнению с $1,8D$ для COO-группы [5]) и существенная склонность к образованию водородных связей. По этим причинам в поли-*N*-*n*-акриламидах следует ожидать увеличения внутри- и межмолекулярных взаимодействий в соответствующих участках боковых привесков, а, следовательно, и ограничений конформационного и кинетического характера.

Различие в полярности боковых привесков в месте их вхождения в основную цепь и в *n*-алкильной последовательности, а следовательно, различия в природе сил молекулярных взаимодействий, дает основание предполагать проявления структурных отличий в блочном полимере после обработки его растворителями разной полярности (например, спиртами и углеводородами). Для подтверждения существования и границ действия этого эффекта было предпринято изучение релаксационного поведения и структуры пленок ПАА-18, обработанных метанолом или гексаном.

Молекулярную подвижность и переходы в ПАА-18 исследовали диэлектрическим, ИК-спектроскопическим, рефрактометрическим и термомеханическим методами. Методика получения образца описана в [6].

Диэлектрические измерения проведены в диапазоне частот от 0,1 до 300 кГц с помощью прибора ТР-9701 при температуре от -170 до 160° . Образцами служили пленки толщиной 50—100 мкм и диаметром 30—40 мм, изготовленные прессованием при температуре 130° . Перед прессованием порошкообразный материал выдерживали в вакууме над P_2O_5 в течение нескольких суток. Измерения проводили в вакууме или атмосфере высушенного воздуха.

Измерения показателя преломления выполнены в интервале температур от -90 до 180° с использованием рефрактометра типа РЛУ с монохроматическим источником света, соответствующего желтой линии Na. В качестве образцов применяли пленки полимера толщиной 10—15 мкм. Оптический контакт пленки с ячейкой рефрактометра получали за счет адгезии полимера к стеклу ячейки при 130° под небольшим давлением. Температуру измеряли термопарой медь-константан, спай которой был введен вовнутрь оптической ячейки до непосредственного соприкосновения с образцом. Скорость нагрева (охлаждения) образца не превышала 0,3 град/мин. Наблюдавшиеся по показателю преломления переходы воспроизводились для разных образцов с точностью $\pm 3^\circ$.

Результаты диэлектрических измерений ПАА-18 приведены на рис. 1—3 в виде температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\tg \delta$ при разных частотах. В изученном интервале температур наблюдаются четыре или пять областей релаксации дипольной поляризации. Происхождение каждой из них связано с изменением подвижности участков макромолекулы, включающих полярную группу. По сравнению с близким по строению аналогом — поли-*n*-гексадецилакрилатом (ПА-16) — количество регистрируемых диэлектрических переходов в ПАА-18 оказывается большим и их молекулярное толкование требует дополнительной информации как о структуре, так и о переходах в данном полимере.

Закристаллизованные участки боковых цепей ПАА-18 так же, как и в ряду акрилатов, имеют гексагональную упаковку. Число невошедших в кристаллические образования метиленовых групп в ряду поли-*N*-*n*-алкилакриламидов несколько больше, чем в акрилатах с боковой цепочкой той же длины (11—12 в ПАА-18 и 8—9 в ПА-18 [4]). Поэтому можно пред-

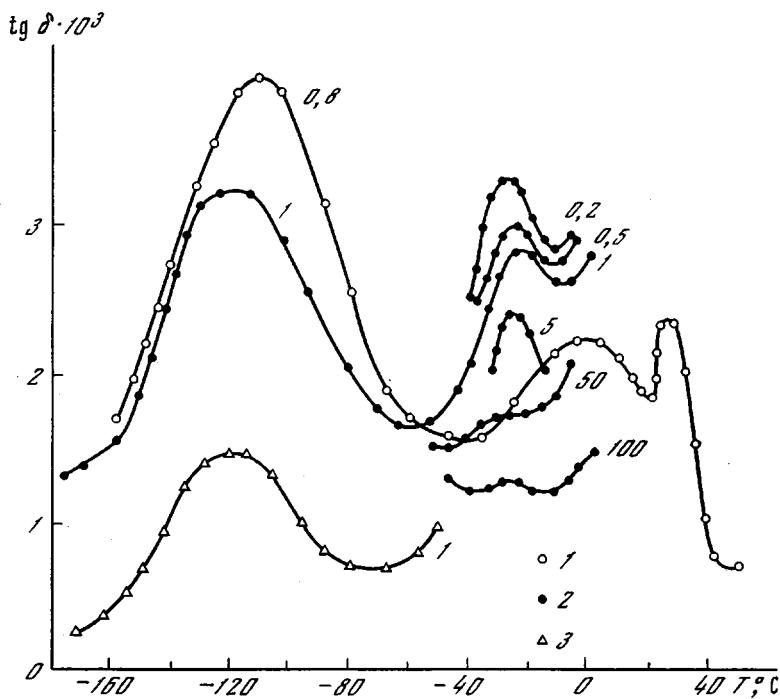


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ ПА-16 (1) и ПАА-18, обработанного гексаном (2) или метанолом (3). Здесь и на рис. 2 цифры у кривых – частота, кгц

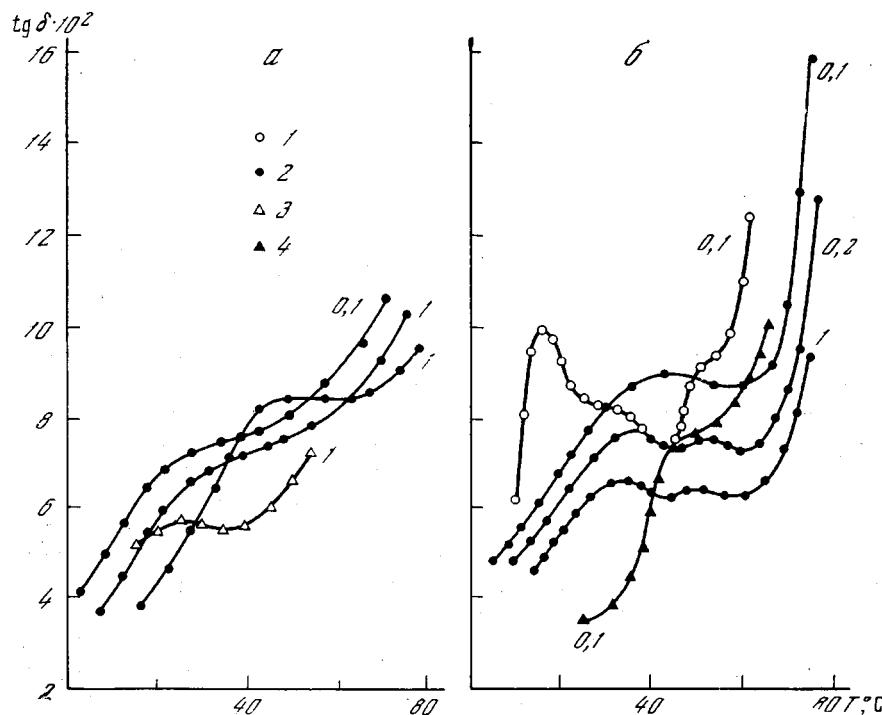


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ ПАА-18, обработанного гексаном (а) и метанолом (б) 1 – свежеобработанный метанолом; 2 – после прогрева до 80° ; 3 – после отжига; 4 – после закалки

положить, что затормаживающее действие кристаллических частей в ПАА-18 будет несколько слабее, чем в ПА-18.

Рентгенографические исследования выявили отличия в кристаллической структуре образцов ПАА-18, обработанных метанолом (ПАА-18м) или гексаном (ПАА-18г). Метанол, сольватирующий амидные группы, способствует возрастанию подвижности боковой цепочки, что, в свою очередь, обеспечивает более высокую степень кристаллизации (55–50% по сравнению с 45–40% в образце из гексана), меньшие значения большого

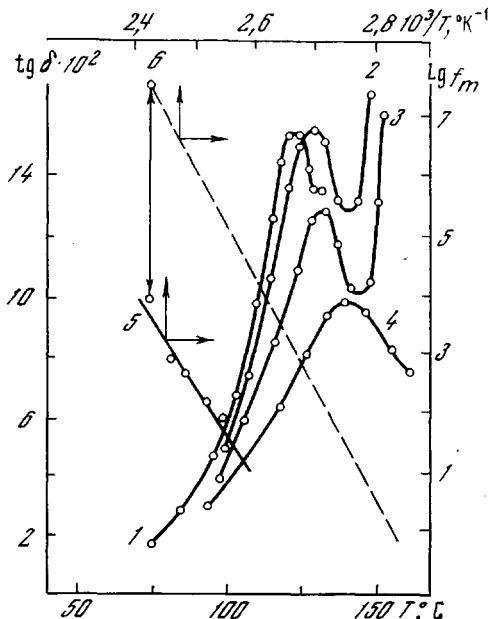


Рис. 3. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ ПАА-18 в области высоких температур (1–4) и зависимость $\lg f_m$ от обратной температуры (5)

Частоты, кГц: 1 — 0,2; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 10. Зависимость 5 получена по данным кривых 1–4; точка 6 — частота корреляции при 140° ; пунктир — предполагаемая зависимость $\lg f_m (T)$ дилатометрических потерь, связанных с началом сегментального движения

периода (соответственно, $29 \pm 2 \text{ \AA}$ и $37 \pm 2 \text{ \AA}$) и более крупные кристаллиты ($40 \pm 50 \text{ \AA}$ по сравнению с $25 \pm 30 \text{ \AA}$ в гексане).

С другой стороны, следует учитывать наличие водородных связей, образуемых амидной группой. В ИК-спектре ПАА-18 обнаруживается поглощение при длинах волн 3450 , 3300 и 3080 cm^{-1} , характерное для соединений с водородными связями. Из интенсивности полос при длинах волн 3450 (валентные колебания свободных NH) и 3300 cm^{-1} (валентные колебания связанных NH) при комнатной температуре следует некоторое преобладание связанных амидных групп.

Дополнительное торможение за счет водородных связей должно существенно сказаться на скоростных и амплитудных характеристиках движения связанных амидных групп. Релаксационные процессы, обусловленные подвижностью свободных и связанных NH-групп, в частности дипольная поляризация, могут иметь отличия во времени релаксации τ на несколько порядков и потому наблюдаться в неперекрывающемся интервале температурно-частотных координат. Учитывая это, процесс в ПАА-18 вблизи -120° (см. рис. 1) может быть объяснен дипольной ориентацией кинетических единиц объемом не более одного звена, в состав которых входят свободные амидные группы. Основанием к этому заключению служат близость времен релаксации и активационных величин (10–12 ккал/моль) в данном полимере и в ПА-18, где водородных связей нет.

Различие в высоте пиков $\text{tg } \delta$ для ПАА-18м и ПАА-18г также следует связать со структурными особенностями образцов. Оно указывает на меньшее число свободных NH в ПАА-18м или на различия в конформационном состоянии боковых цепей, что приводит к дополнительному ограничению вращения в ПАА-18м. Количественно показанное на рис. 1 различие в вы-

сотах $\text{tg } \delta_{\max}$ образцов ПАА-18м и ПАА-18г зависит от термовременной предыстории образца ПАА-18м, что говорит о малой стабильности структурных особенностей, связанных с метанолом.

Согласно [7], при температурах от -20 до 60° происходит плавление ПАА-18. Область его плавления сильно растянута по сравнению с интер-

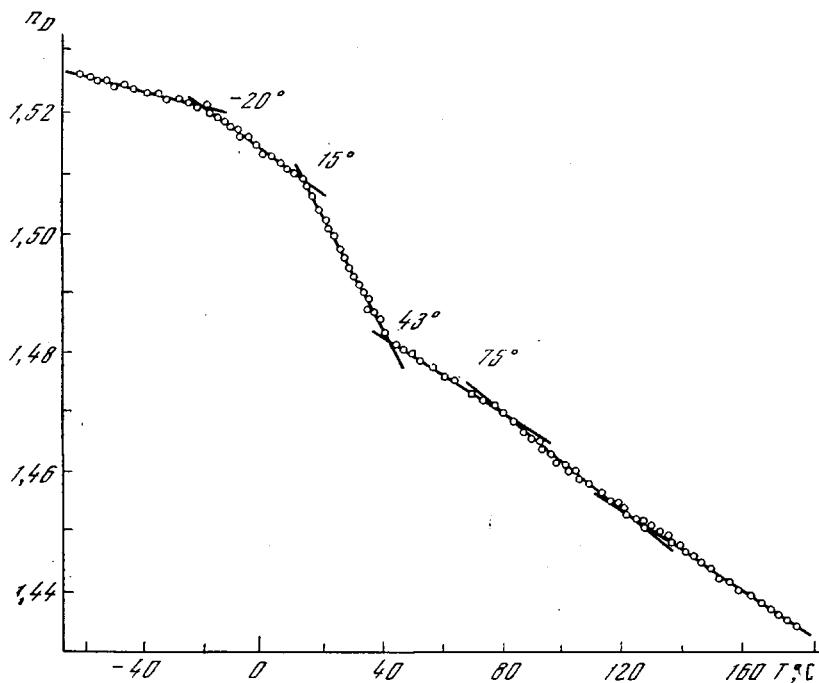


Рис. 4. Температурная зависимость показателя преломления ПАА-18

валом в $\sim 10^\circ$ для аналогов акрилатов, метакрилатов или виниловых сложных эфиров (на рис. 1 плавлению ПА-16 соответствует спад линии в координатах $\text{tg } \delta - T$ при $30-40^\circ$).

Диэлектрические и рефрактометрические исследования (рис. 1, 2 и рис. 4), а также данные по ДТА свидетельствуют о том, что в этой области температур происходят перестройки, которые отнюдь нельзя представить как монотонное убывание кристаллической фазы, построенной из однотипных, но отличных по размеру кристаллитов. При температуре -25° (в других образцах она колеблется от -30 до -15°) для всех образцов ПАА-18, безотносительно к способу их предварительной обработки, наблюдается более или менее четко выраженная область $\text{tg } \delta_{\max}$, высота которой падает с повышением частоты, а положение не зависит от частоты поля. Такой характер диэлектрических потерь обычно наблюдают в момент структурного перехода, который происходит при размораживании подвижности соответствующих участков цепи и далее ведет к резкому изменению времени релаксации поляризации последних. Плавление относится к числу переходов, способных повлиять таким образом на диэлектрическое поведение.

Прямыми указанием на начало плавления в рассматриваемой области температур является излом в температурной зависимости n_D при -20° (рис. 4). В ПАА-18г область плавления в этой зависимости растянута до 43° , но включает изменение качества перестройки структуры (при 15° регистрируется еще один четкий излом хода n_D). С ним может быть сопоставлен частично перекрывающийся пик (точнее плечо) зависимости $\text{tg } \delta - T$

вблизи $20-40^\circ$ (рис. 2, а). В образцах, подвергнутых отжигу при высоких температурах (выше 80°), область $\text{tg } \delta_{\max}$ локализуется при 25° . Таким образом, из диэлектрических и рефрактометрических данных следует, что в ПАА-18г имеются, по крайней мере, два типа кристаллических структур. Они либо существуют ниже $T_{\text{пл}}$, либо второй образуется в результате плавления первого вблизи 15° .

Картина плавления ПАА-18м по диэлектрическим данным еще более сложна. Кроме описанного выше перехода при -20° , примерно одинаково проявляющегося в ПАА-18г и в ПАА-18м, в области от 15 до 60° можно наблюдать один, два или три процесса, интерпретация которых, очевидно, связана с набором кристаллических упаковок, хотя на данном этапе может и не быть однозначной.

В свежеобработанном метанолом образце доминирует пик $\text{tg } \delta$, наблюдаемый при $0,1 \text{ кг} \cdot \text{с}$ при -45° . Прогрев с медленным или быстрым (закалка) охлаждением подавляет этот процесс, по-видимому, ликвидируя структуру, образовавшуюся под влиянием метанола. Второй процесс — вблизи 30° — есть в образцах, свежеобработанных метанолом или подвергнутых прогреву (без закалки). Наконец, третий процесс вблизи 50° обнаружен во всех трех образцах ПАА-18м. Следует отметить, что соотношение высот отдельных областей $\text{tg } \delta_{\max}$ и их разрешаемость в области $15-60^\circ$ меняются от образца к образцу, свидетельствуя о высокой чувствительности тонкой кристаллической структуры к режимам обработки полимера. Многократный прогрев образцов ПАА-18м сближает наблюдаемую картину в области плавления с той, которая свойственна ПАА-18г.

Таким образом, процесс плавления (кристаллизации) в боковых цепях ПАА-18 весьма усложнен по сравнению с аналогами, имеющими вместо амидной группы сложноэфирную. Затрудненность подстройки структурных элементов кристаллических образований может быть обусловлена различием подвижности боковых цепей со связанными и свободными NH, с возможностью завязывания не только внутри-, но и межмолекулярных водородных связей и межмолекулярных ассоциатов.

При температурах выше полного плавления рефрактометрия обнаруживает слабое, но воспроизводимое изменение наклона зависимости $n_D - T$ при 75° (рис. 4). Для идентификации его происхождения были сняты термомеханические кривые ПАА-18 (рис. 5). Увеличение податливости при постоянном нагружении под влиянием нагрева становится заметным с $35-40^\circ$, когда первые фазы плавления уже завершены (если под этим понимать рассмотренные выше явления при $-20, 15$ и 30°). Температура стеклования T_c , оцененная путем линейного продолжения высокотемпературной ветви кривой к нулевой деформации $\Delta l = 0$, учитывая погрешность, соответствует $72-80^\circ$. Найденная экстраполяцией состава сополимера метилметакрилата с N-*n*-октадецилакриламидом, к ПАА-18, температура стеклования равна 77° (метод дифференциальной сканирующей калориметрии [7]).

Таким образом, данные трех независимых методов дают хорошо соглашающиеся значения, которые можно отождествить с T_c . В отличие от сложноэфирных аналогов, T_c в ПАА-18 превышает температуру окончательного плавления в боковых цепях на $20-30^\circ$. Следовательно, кристаллизация последних проходит в условиях стеклообразного состояния, что способствует неоднородности образующихся кристаллических структур и исключает возможность упорядоченной организации (кристаллизации) основных

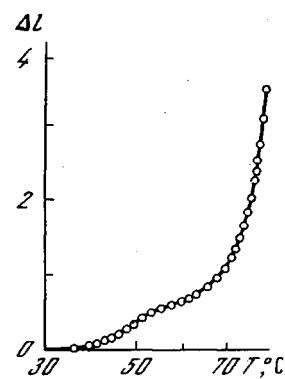


Рис. 5. Температурная зависимость деформации (в условных единицах) ПАА-18 при постоянном нагружении и скорости нагрева 5 град/мин

цепей. В сложноэфирных кристаллизующихся гомологах T_c закристаллизованного образца оказалась более высокой, по сравнению с той, которую можно было ожидать для аморфного полимера ($17-20^\circ$ [8] и -89° [9] для ПА-18 и ПАА-18 соответственно). Это было приписано заторможенности основной цепи со стороны закристаллизованных боковых цепочек. В ПАА-18 расстекловывание происходит уже в аморфном состоянии. T_c аморфного ПАА-18 была оценена по способу, предложенному в [10], и мы получили ее значение, равное -60° . Способ оценки основан на аддитивности вкладов в T_c , вносимых атомными группами с учетом их объема, и не принимает во внимание взаимодействий между отдельными группами. Превышение T_c ПАА-18 над расчетным на 140° можно однозначно приписать влиянию взаимодействий между амидными группами.

Диэлектрические измерения при высоких температурах выявили процесс релаксационного типа при $120-140^\circ$ с энергией активации порядка 70 ккал/моль. Обычный прием для определения температуры перехода — экстраполяция температурного положения к частоте 1 Гц — дает значения $90-100^\circ$, т. е. на $20-30^\circ$ превышает экспериментальное значение T_c . Отклонения далеко превосходят обычные расхождения, получаемые в результате применения различных методик. Поэтому отнесение данной области диэлектрических потерь к механизму сегментального типа представляется ненадежным.

С целью получения дополнительной информации в рассматриваемом интервале температур было измерено время спин-решеточной релаксации T_1 *. При частоте резонанса 18,6 МГц, которая соответствует в пересчете на диэлектрически эквивалентную частоту корреляции 30 МГц, был обнаружен переход, который может быть обусловлен движением протонов главной цепи. Активационные величины этого процесса определить не удалось, однако оценка кажущейся энергии активации для условно принятой для 1 Гц температуры 80° соответствует вполне обычному для сегментальных процессов значению 80 ккал/моль.

Экспериментально найденные по зависимости T_1-T значения времени корреляции и время релаксации рассматриваемого здесь диэлектрического процесса отличаются на 3,5 порядка. Это дает основание связать с сегментальным механизмом движения более высокочастотный процесс, наблюдаемый по этой зависимости. Диэлектрически этот вид движения будет выражен слабо, если сопровождающее его приращение поляризации невелико. Иными словами, сегментальное движение инициирует дополнительную ориентацию полярных групп в электрическом поле, но она реализуется, вероятно, только для свободных NH. Ожидаемая локализация области $\text{tg } \delta_{\max}$ по температуре соответствует при $10 \text{ кГц} \sim 110^\circ$ (рис. 3), и это может служить причиной некоторой асимметрии температурных и частотных зависимостей $\text{tg } \delta$, особенно при высоких частотах.

Для низкочастотного (при $120-140^\circ$) диэлектрического процесса следует предложить другой механизм: поляризация при температурах выше T_c , не связанная с переходом в высокоэластическое состояние, может иметь место вследствие дипольной ориентации полярных групп, которая становится возможной в процессе сегментального движения в результате разрушения водородных связей или образованных за их счет агрегатов при температуре выше 100° .

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

Поступила в редакцию
2 VIII 1974

* Авторы выражают благодарность В. А. Шевелеву за предоставление данных о температурной зависимости T_1 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A13, 410, 1971.
 2. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
 3. A. Turner-Jones, Makromolek. Chem., 71, 1, 1964; Polymer, 6, 249, 1965; Polymer, 7, 23, 1966.
 4. E. F. Jordan, D. W. Feldseine, A. N. Wrigly, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1835, 1971.
 5. П. Флори, Статистическая механика полимеров, «Мир», 1971, стр. 199.
 6. E. F. Jordan, G. R. Riser, B. Artymyshyn, J. W. Pensabene, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1657, 1972.
 7. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, В. П. Мусеенко, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B18, 229, 1976.
 8. E. F. Jordan, J. Polymer Sci., 9, A-1, 3367, 1971.
 9. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. А. Шевелев, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A15, 674, 1973.
 10. H. G. Weyland, P. J. Hoftyzer, D. W. Van Krevelen, Polymer, 11, 79, 1970.
-