

его окисления плавно изменялась вдоль длины. Таким образом обеспечивалась возможность исследования участков волокна с любой степенью окисления. Степень окисления оценивали по плотности волокна [8], которую определяли флотационным методом [9]. Структуру образца исследовали с помощью дифракции рентгеновых лучей под большими и малыми углами на установках КРМ-1 и ДРОН-1,5, используя  $\text{Cu}K\alpha$ -излучение с длиной волны  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ .

Малоугловые дифрактограммы показывают, что увеличение степени окисления волокна до плотности  $1,147 \text{ g/cm}^3$  приводит к появлению малоуглового рефлекса (рисунок, кривая 2), отсутствующего на исходном волокне (кривая 1). С ростом степени окисления до плотности  $1,248 \text{ g/cm}^3$  интенсивность рефлекса увеличивается (кривая 3). Возникновение малоуглового рефлекса свидетельствует о появлении в волокне регулярного чередования областей с разной плотностью — больших периодов размером  $\sim 150 \text{ \AA}$ . При этом, как показали данные большеугловой рентгеновской дифракции, размер и ориентация кристаллитов в волокне не изменились. Следовательно, процесс окисления поликарилонитрильного волокна начинается в аморфных участках структуры, вследствие чего их плотность растет и становится большей, чем плотность кристаллитов.

Дальнейшее увеличение степени окисления (до плотности  $1,314 \text{ g/cm}^3$ ) приводит к исчезновению большеугловых рентгеновских рефлексов, что указывает на распространение процесса окисления на кристаллические области. Плотность кристаллитов и аморфных участков выравнивается и малоугловой рефлекс исчезает (кривая 4).

Ленинградский филиал  
Всесоюзного научно-исследовательского  
и проектного института  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
23 V 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Ruland, J. Polymer Sci., C 28, 143, 1969.
2. И. П. Добровольская, Л. И. Слуцкер, Л. Е. Утевский, З. Ю. Черейский, Высокомолек. соед., А17, 1555, 1975.
3. И. П. Добровольская, Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, М. В. Шаблыгин, Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., Б14, 723, 1972.
4. Б. А. Громов, Ю. А. Зубов, С. Г. Кирюшкин, А. П. Марьин, Н. Я. Рапопорт, В. И. Селихова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б15, 580, 1973.
5. C. Reinold, E. W. Fisher, A. Peterlin, J. Appl. Phys., 35, 71, 1964.
6. А. А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, «Химия», 1974.
7. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, Надмолекулярная структура полимеров, «Химия», 1977, стр. 94.
8. М. Т. Азарова, А. А. Конкин, В. М. Бондаренко, Н. Ф. Коннова, Г. Д. Литовченко, Т. К. Михайлова, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, стр. 56.
9. Н. В. Михайлов, Н. Н. Завьялова, В. О. Горбачева, Химич. волокна, 1960, № 1, 19.

УДК 541.64:539.2

#### ДВА ТИПА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ С АМИДНЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П.,  
Шibaев В. П.

Внутримолекулярное структурирование на уровне изолированных макромолекул обсуждалось в ряде работ при исследовании гребнеобразных полимеров методами поляризованной люминесценции, дипольной поляризации, ИК-спектроскопии [1–3]. В работе [3] на основании анализа данных по ИК-спектроскопии были предложены модели внутримолекулярной

структуры двух гребнеобразных полимеров: поли-N-октадецилакриламида (ПАА-18) и поли-N-октадецилметакриламида (ПМАА-18), химическое отличие которых определяется наличием  $\text{CH}_3$ -групп в  $\alpha$ -положении основной цепи. Специфика молекулярных и надмолекулярных свойств полимеров акрилового и метакрилового рядов, определяемая  $\alpha\text{-CH}_3$ -группой, неоднократно отмечалась при исследовании дипольной поляризации в растворе и блоке [4, 5]. В связи с этим различный тип внутримолекулярной упаковки, предложенный в работе [3], должен проявиться в характеристиках молекулярной подвижности, изучаемой при исследовании релаксации дипольной поляризации в растворе, и в дипольных моментах, которые связаны с конформационной структурой изолированной макроцепи [6].

В данной работе изучены дипольные моменты ПМАА-18 и его низкомолекулярного аналога МАА-18 и проведен сравнительный анализ экспериментальных данных по дипольным моментам и релаксации дипольной поляризации ПАА-18, ПМАА-18 и некоторых гомологов акрилового и метакрилового рядов.

Синтез ПМАА-18 и МАА-18 описан в работе [3]. Дипольные моменты ПМАА-18 и МАА-18 рассчитывали на основании данных измерения концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , удельного объема  $v$  диэлектрического и удельного объемного инкрементов  $\alpha = \left(\frac{d\epsilon}{dw_2}\right)_{w_2=0}$ ,  $\beta = \left(\frac{dv}{dw_2}\right)_{w_2=0}$  растворов полимеров при  $20^\circ$  и бесконечном разбавлении. Методика определения этих величин приведена в работе [7]. Расчет дипольных моментов проводили по формулам

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

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

где  $P_{2\infty}$ ,  $\epsilon_0$ ,  $v_0$  — мольная поляризация, диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении.

В табл. 1 приведены параметры, необходимые для расчета дипольных моментов, и дипольные моменты МАА-18 и ПМАА-18.

Таблица 1

Дипольные моменты МАА-18 и ПМАА-18  
(Толуол,  $20^\circ$ )

Соединение	$\epsilon_0$	$v_0$ , см $^3$ /г	$\alpha$	$-\beta$	$\mu$ , Дебаи
МАА-18	2,385	1,1542	4,29	0,06	3,60
ПМАА-18	2,383	1,1545	8,80	0,10	5,10

Значение  $\mu_0 = 3,60 D$  для МАА-18 хорошо согласуется со значениями дипольных моментов низкомолекулярных алкиламидов [8] и дипольным моментом АА-18 [7]. Эффективный дипольный момент ПМАА-18 значительно превосходит величину  $\mu_0$  и составляет  $\mu_{\text{эфф}} = 5,1 D$ , что соответствует значению корреляционного параметра  $g = \mu_{\text{эфф}}^2 / \mu_0^2 = 2,0$ . Для того чтобы сделать какие-либо заключения о внутримолекулярной структуре ПМАА-18 и отличии ее от структуры ПАА-18, необходимо проанализировать совокупность данных по релаксации дипольной поляризации и дипольным моментам ПМАА-18 и ПАА-18, а также некоторых гомологов полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов в растворе. Результаты приведены в табл. 2.

В первых двух столбцах таблицы даны значения времен релаксации  $\tau$  и энергии активации  $U$  процесса дипольной поляризации для полимеро-

мологов метакрилового ряда. Как было показано ранее, изменение в структуре мономерного звена за счет удлинения бокового алкильного радикала приводит лишь к небольшому увеличению времени релаксации и энергии активации. Время релаксации  $\tau$  увеличивается от 6 до 20  $\mu\text{сек}$  (примерно в 3 раза), а энергия активации  $U$  — от 6,2 до 7,4  $\text{ккал}/\text{моль}$ . Более существенное изменение имеет место при переходе от ПМА-18 к ПМАА-18. Это, как отмечалось ранее [10], является прямым признаком наличия водородной связи и изменения внутримолекулярного взаимодействия в системе. В ряду полиалкилметакрилатов при переходе от первого гомолога к гребнеобразному полимеру с внутримолекулярными водородными связями (ПМАА-18)  $\tau$  увеличивается примерно в 30 раз. В то же время для ряда полиакрилатов это различие является гораздо более резким. Так, аналогичные изменения в структуре мономерного звена при переходе от ПА-1 к ПАА-18 увеличивают  $\tau$  примерно на 4 порядка. Значительные изменения претерпевает и энергия активации, увеличиваясь от 6,2 до 16,5  $\text{ккал}/\text{моль}$ . Наличие внутримолекулярной водородной связи фиксируется по данным ИК-спектроскопии [3] как в ПМАА-18, так и в ПАА-18. Однако доля свободных NH-групп в ПМАА-18 в 10 раз больше, чем в ПАА-18 (табл. 2). Учитывая эти данные, резкие отличия в изменении параметров внутримолекулярной подвижности в рядах ПА и ПМА при переходе от простых гомологов к гребнеобразным соединениям с внутримолекулярной водородной связью можно объяснить различной степенью «связанности» боковых амидных групп в ПАА-18 и ПМАА-18. Как известно, данные ИК-спектроскопии о различной доле свободных амидных групп в ПАА-18 и ПМАА-18 были положены в основу предположения о преимущественной конформации и внутримолекулярной структуре в этих полимерах. Было высказано предположение, что макромолекулы ПАА-18 в растворе имеют вторичную складчатую структуру, реализуемую за счет образования мультимеров, включающих до 20–25 мономерных единиц. В ПМАА-18 макромолекуляр-

Таблица 2

**Молекулярные параметры дипольной поляризации  
полиалкилметакрилатов и полиалкилакрилатов в толуоле**

Полимеры метакрилового ряда				Полимеры акрилового ряда			
полимер	$\tau \cdot 10^3$ , сек, 20°	$U$ , $\text{ккал}/\text{моль}$	$g$	полимер	$\tau \cdot 10^3$ , сек, 20°	$U$ , $\text{ккал}/\text{моль}$	$g$
ПМА-1 [9]	6,5	6,0	0,6	ПА-1 [4]	0,08	6,2	0,8
ПМА-18 [10]	20,0	7,4	0,6	ПАА-18 [7]	450	16,5	1,5
ПМАА-18 [10]	250	10,0	2,0				

П р и м е ч а н и е. Доля свободных NH-групп в ПМАА-18 и ПАА-18 равна 0,36 и 0,04 соответственно [3].

ный клубок предполагается содержащим последовательности монозвеньев из двух — трех единиц, прошитых внутренней сеткой водородных связей. Подобные структурные отличия должны непосредственно проявиться в значении корреляционного параметра  $g$ , который отражает структуру макроцепи. Значения корреляционных параметров для ПМАА-18 и ПАА-18 приведены в табл. 2 и составляют соответственно 2,0 и 1,5. В первую очередь, следует отметить, что в обоих случаях  $g > 1$  в отличие от простых гомологов полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов. Это является непосредственным признаком присутствия внутримолекулярной связи в системе. Подобное явление наблюдается и при исследовании низкомолекулярных алкиламидов [11], где на основании оценки величины  $g$  делается заключение о характере ассоциаций в этих соединениях. Исходя из этого, значение  $g = 2,0$  для ПМАА-18 хорошо согласуется с наличием в мо-

лекулярном клубке коротких ассоциированных последовательностей амидных групп, связанных водородной связью.

Таким образом, результаты анализа параметров молекулярной подвижности и дипольных моментов ПМАА-18 согласуются с предложенной моделью молекулярного клубка, поджатого внутренними водородными связями, приводящими к значительной внутримолекулярной корреляции полярных групп. При анализе конформационной структуры ПАА-18 и ПМАА-18 вызывает интерес меньшее по сравнению с ПМАА-18 значение корреляционного параметра для ПАА-18. Учитывая высокую степень ассоциации амидных групп в ПАА-18, значение  $g=1,5$  для ПАА-18 можно объяснить, только исходя из внутримолекулярной складчатой модели. Это связано с тем, что наличие внутримолекулярной складчатости цепи приводит к взаимной компенсации дипольных моментов из-за их антипараллельного направления. Поэтому основной вклад в эффективный дипольный момент вносят группы в дефектных участках структуры, что естественно приводит к меньшим значениям  $g$ . Следует отметить, что подобное явление наблюдали при исследовании дипольной поляризации синтетического полипептида поли-*S*-карбобензоксиметилцистеина [12], внутримолекулярная складчатая  $\beta$ -структура которого была подробно изучена и доказана рядом методов [13, 14]. В работе [12] для указанного полипептида в  $\beta$ -форме наблюдали меньшие значения диэлектрического инкремента, и соответственно дипольного момента по сравнению с этими же величинами для этого же полимера в конформации клубка. Аналогичная ситуация имеет место и при переходе от конформации клубка в ПМАА-18 к внутримолекулярной структуре складчатого типа в ПАА-18.

Таким образом, совокупность данных по дипольной поляризации ПМАА-18 и ПАА-18 отражает наличие специфической для каждого полимера внутримолекулярной конформации цепи, определяемой условиями образования водородных связей, которые фиксируют внутримолекулярную структуру этих полимеров в блоке.

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

Поступила в редакцию  
30 V 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шibaев, Высокомолек. соед., А19, 755, 1977.
2. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шibaев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., Б18, 628, 1976.
3. Н. А. Кузнецов, В. М. Моисеенко, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, В. П. Шibaев, Высокомолек. соед., А19, 399, 1977.
4. Л. Л. Бурштейн, Д. А. Дмитриченко, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., А17, 392, 1975.
5. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Н. Н. Иванов, А. С. Нигманхождаев, Высокомолек. соед., 8, 2181, 1966.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
7. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шibaев, В. М. Моисеенко, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., Б18, 229, 1976.
8. R. Meighan, R. H. Cole, J. Phys. Chem., 68, 503, 1964.
9. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Н. А. Платэ, В. П. Шibaев, Высокомолек. соед., А14, 2106, 1972.
10. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шibaев, Высокомолек. соед., Б19, 552, 1977.
11. S. Rass, W. Nathan, R. Meighan, R. H. Cole, J. Phys. Chem., 68, 508, 1964.
12. В. И. Фролов, Высокомолек. соед., Б17, 45, 1975.
13. Е. В. Ануфриева, Б. З. Волчек, Н. Г. Илларионова, В. Н. Калихевич, О. З. Короткина, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, В. Е. Эскин, Биофизика, 10, 346, 1965.
14. Н. В. Ануфриева, И. А. Болотина, Б. З. Волчек, Н. Г. Илларионова, В. Н. Калихевич, О. З. Короткина, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, А. В. Пуркина, В. Е. Эскин, Биофизика, 10, 918, 1965.