

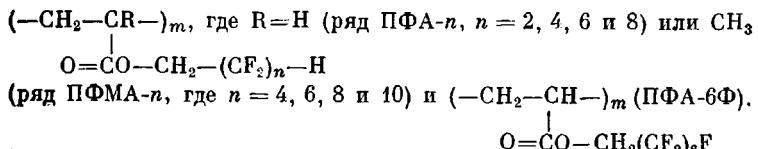
УДК 541.64:539.2:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ  
В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИФТОРАЛКИЛАКРИЛАТАХ  
И МЕТАКАРИЛАТАХ МЕТОДАМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ  
И ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ**

*Борисова Т. И., Будовская Л. Д., Иванова В. Н.,  
Никонорова Н. А., Ростовский Е. Н., Чичагова Е. Р.,  
Шевелев В. А.*

Изучены особенности молекулярного движения в гомологических рядах полиэфиров акриловой и метакриловой кислот с фторалкильными последовательностями в боковых цепях. Показано, что способность боковых групп к их упорядоченному расположению и кристаллизации появляется у более низких гомологов, а переход в высокоэластическое состояние и плавление смещены к более высоким температурам по сравнению с поликарбонатами и метакрилатами. При низких температурах обнаружены релаксационные процессы, обусловленные подвижностью сложноэфирных и концевых полярных групп в боковых цепях,  $\alpha$ -метильных групп, а также фторметиленовых участков. Отмечено, что в гребнеобразных гомологах рядов различного строения времена релаксации дипольной поляризации сложноэфирных групп при низких температурах в существенной мере определяются взаимодействием и упорядоченностью боковых цепей макромолекул.

Высшие гомологи полимерных рядов с боковыми цепями, включающими линейные алкильные последовательности (гребнеобразные полимеры), обладают особенностями молекулярного движения, вытекающими из специфики строения боковых цепей [1]. Тенденция к упорядоченному расположению алкильных участков, переходящая в кристаллическую упаковку при наличии 10–12  $\text{CH}_2$ -групп в боковом привеске, усложняет динамику макромолекулы, приводя к проявлению одних и заторможенности других типов движения макроцепи в блочном состоянии полимера. В данной работе проведено исследование особенностей структуры, релаксационных и фазовых переходов в гребнеобразных полимерах на объектах, где алкильные последовательности замещены на фторалкиленовые цепочки. Строение повторяющейся единицы исследованных полимеров (полифторакрилаты (ПФА) и полифторметакрилаты (ПФМА)) соответствует формуле



Увеличение полярности боковой цепочки фторсодержащих полимеров, в частности ее концевого участка, и наличие атомов фтора только в боковых цепях облегчают выявление и интерпретацию различных типов молекулярного движения совокупностью методов дипольной и ядерной магнит-

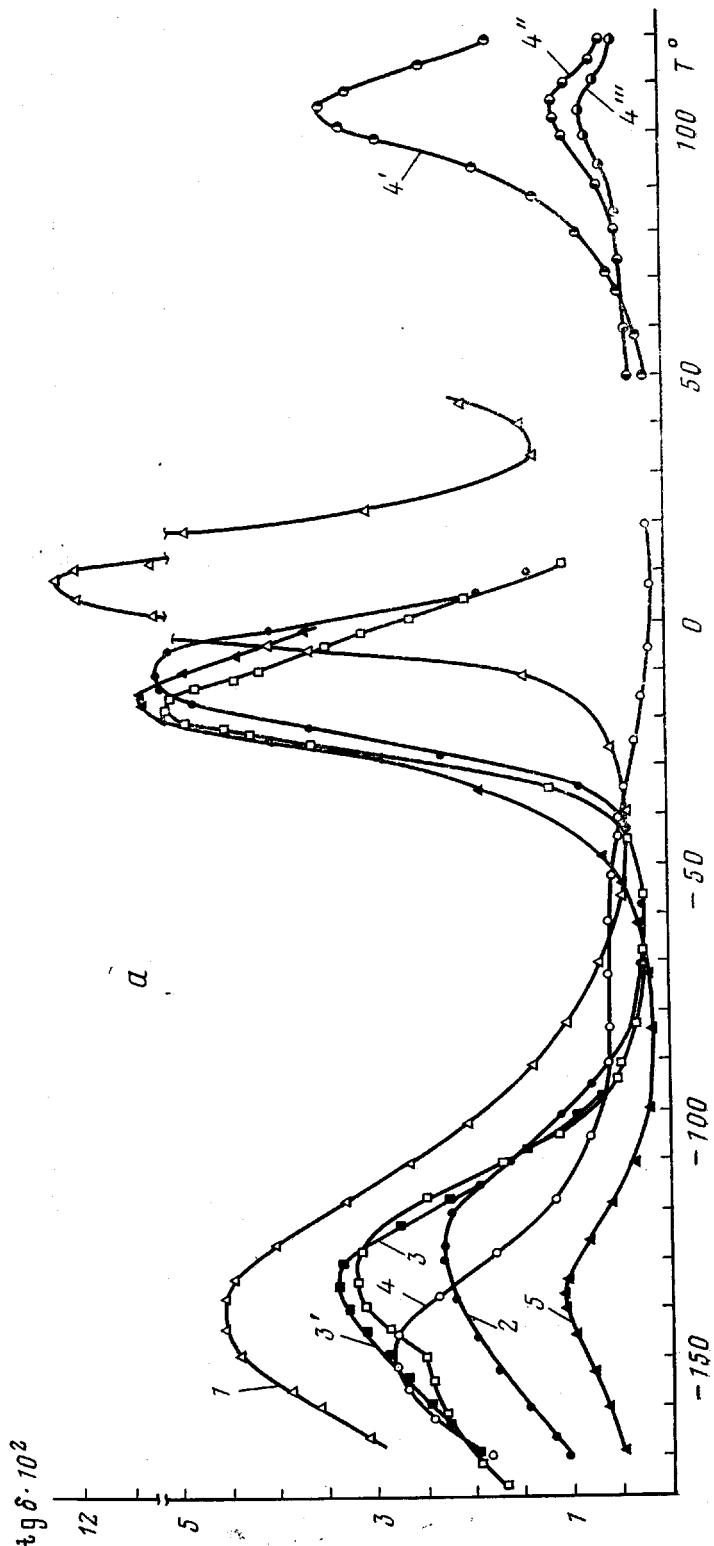


Рис. 4, а

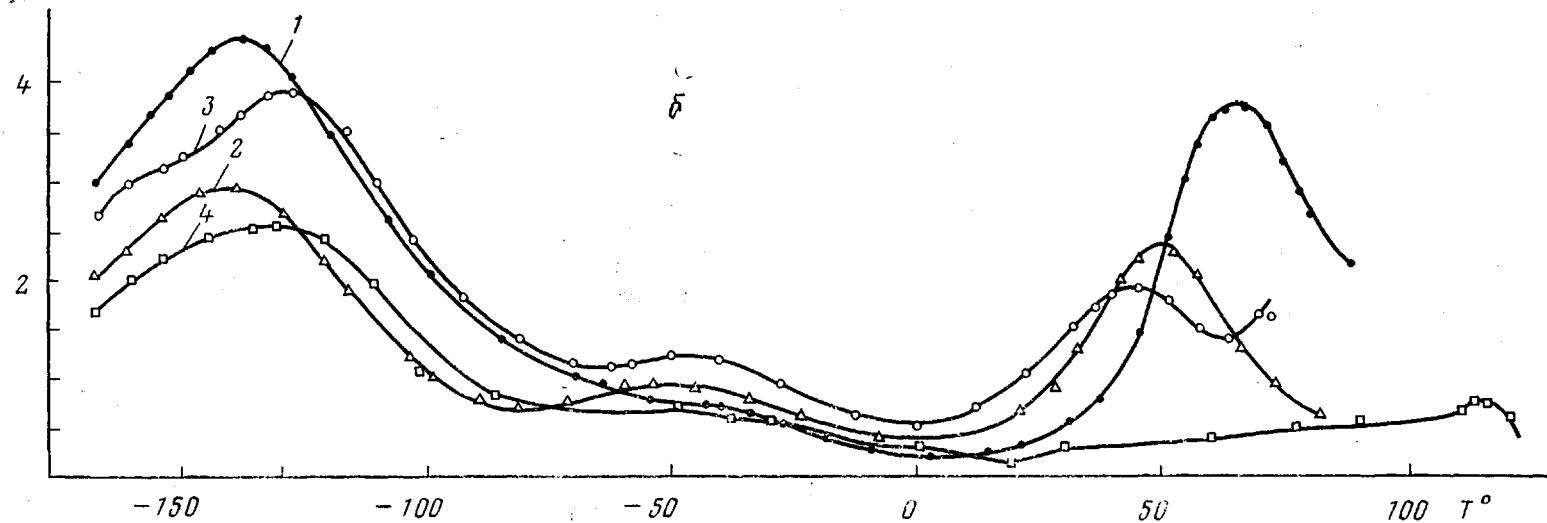


Рис. 1. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  ПФА- $n$ , ПФМА- $n$  и ПФА-6Ф при частоте 0,1 кгц

а: 1 — ПФА-2, 2 — ПФА-4, 3, 3' — ПФА-6 (3' — образец подвергнут отжигу при  $65^\circ$ ), 4, 4'—4''' — ПФА-8 (4'—4''' — кривые сняты при 10, 50 и 100 кгц соответственно), 5 — ПФА-6Ф; б: 1 — ПФМА-4, 2 — ПФМА-6, 3 — ПФМА-8, 4 — ПФМА-10

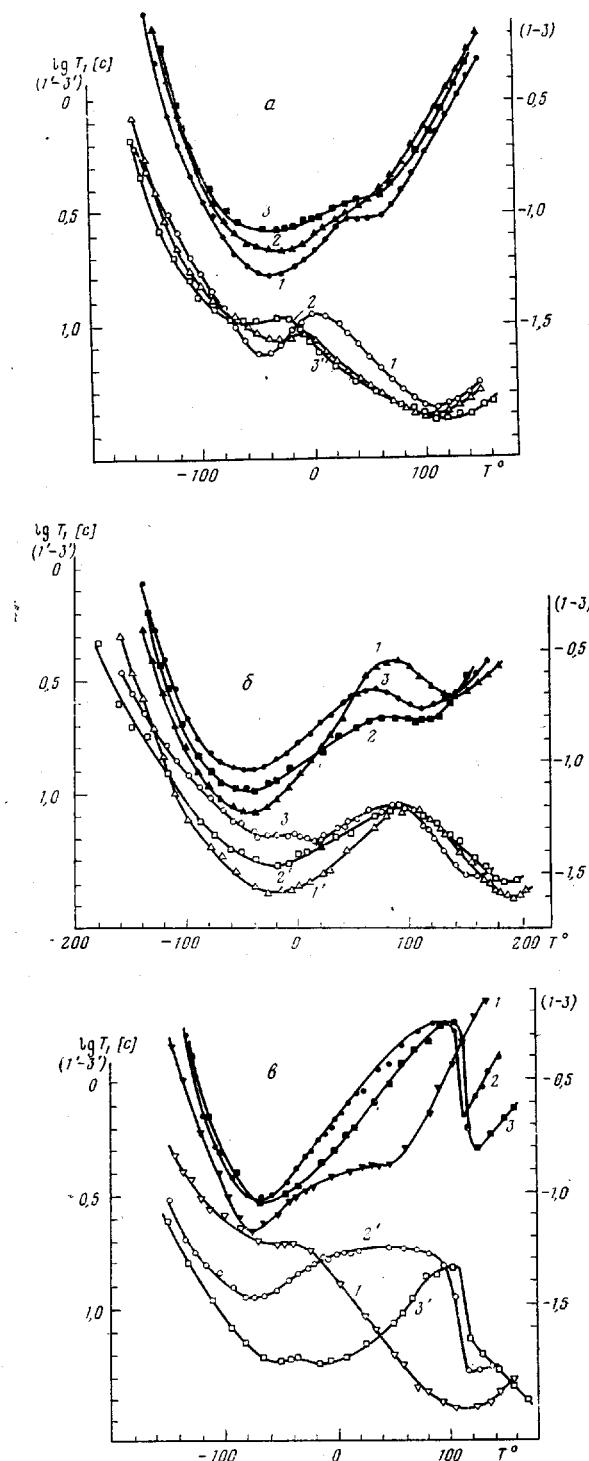


Рис. 2. Температурные зависимости логарифма времени спин-решеточной релаксации ядер фтора ( $I$ - $z$ ) и водорода ( $I'$ - $z'$ ) для образцов ПФА-*n* и ПФМА-*n*: а: 1, 1' — ПФА-2; 2, 2' — ПФА-4; 3, 3' — ПФА-6; б: 1, 1' — ПФМА-4; 2, 2' — ПФМА-6; 3, 3' — ПФМА-8; в: 1, 1' — ПФА-6Ф; 2, 2' — ПФМА-8; 3, 3' — ПФМА-10

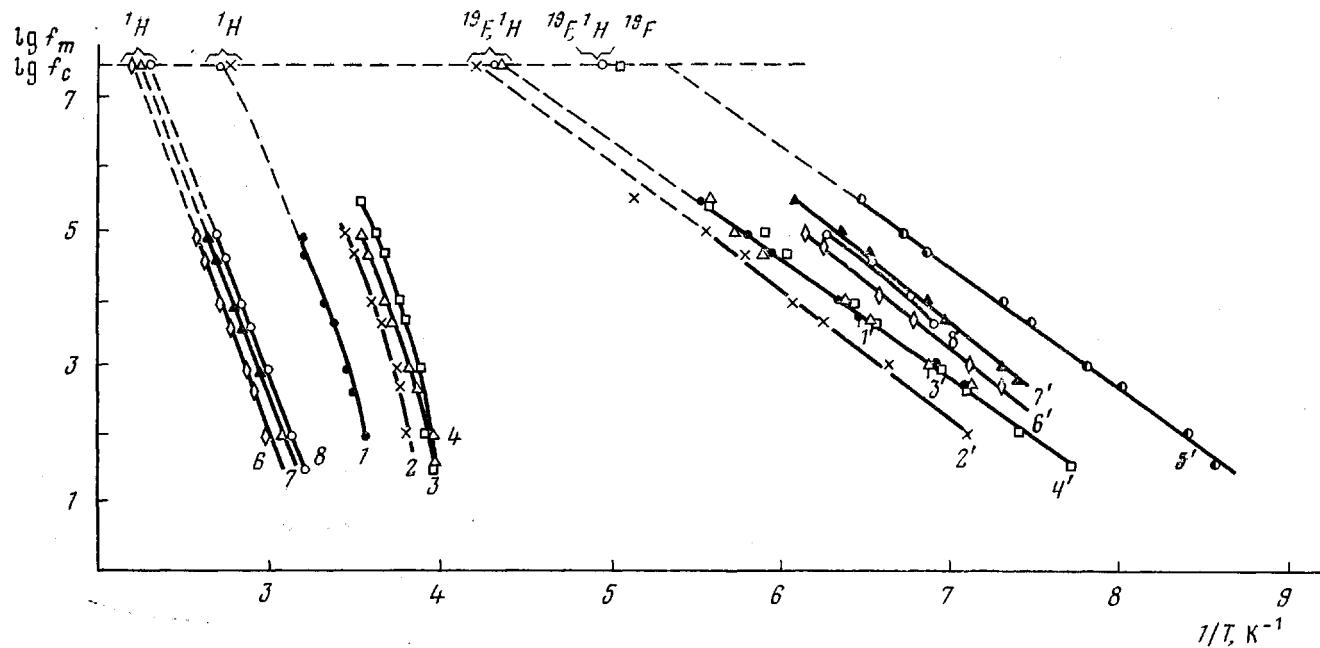


Рис. 3. Зависимости  $\lg f_m$  от температуры для ПФА-*n* и ПФМА-*n*:

1, 1' — ПФА-2; 2, 2' — ПФА-4; 3, 3' — ПФА-6; 4, 4' — ПФА-6Ф; 5' — ПФА-8; 6, 6' — ПФМА-4; 7, 7' — ПФМА-6; 8, 8' — ПМФА-8;  
1—4, 6—8 —  $\alpha$ -процессы; 1'—8' — групповые процессы релаксации;  $f_c$  — частота корреляции ядер фтора и водорода

ной релаксации. Основная цель работы — установление закономерностей молекулярной подвижности и релаксационных переходов в гребнеобразных полимерах с линейными фторалкиленовыми боковыми цепями. Синтез исследованных полимеров описан в работе [2].

Образцы для диэлектрических измерений и ЯМР подвергали двукратному переносаждению из растворов в гексафторбензоле гексаном с последующей сушкой в вакууме ( $10^{-2}$  torr) при температуре до  $60^\circ$ .

Диэлектрические измерения проводили в диапазоне температур  $-170 - +120^\circ$  при частотах от 0,1 до 300 кГц с помощью установки ТР-9701. Времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  для протонов и ядер фтора измеряли при частоте резонанса 18,6 МГц импульсным методом с применением последовательности импульсов 180, 90°. Все измерения проводили в атмосфере сухого воздуха или в вакууме.

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$  для рядов ПФА-*n* и ПФМА-*n* и времен спин-решеточной релаксации  $T_1$ . На рис. 3 частоты релаксации  $f_m$  дипольной поляризации сопоставлены с частотой корреляции  $f_c$  ядер фтора и протонов ( $f_c = f_0 / 0,61$ , где  $f_0$  — частота резонанса).

При обсуждении молекулярных механизмов, лежащих в основе наблюдаемых релаксационных процессов, полезны сопоставления с результатами изучения молекулярного движения и структуры в углеводородных аналогах рассматриваемых систем — полиалкилакрилатах (ПА-*n*) и полиалкилметакрилатах (ПМА-*n*). Аналогами следует считать полимеры, имеющие одинаковое число углеродных атомов в боковой цепи (при сохранении в боковой цепочке фторсодержащих полимеров одной группы  $\text{CH}_2$ , аналогом ПФА-*n* будет ПА-(*n*+1)).

Диэлектрические переходы в ПФА-*n* при  $-15 - +10^\circ$  и в ПФМА-*n* при  $45 - 65^\circ$  удовлетворительно коррелируют с температурно-частотными координатами области  $T_{\min}$ , наблюдавшейся для протонов в ПАФ-*n* при  $100 - 120^\circ$  и в ПФМА-*n* при  $150 - 180^\circ$ . Это следует из сравнения времени дипольной релаксации и ядерной корреляции.

Для рассматриваемого процесса энергия активации дипольной поляризации составляет  $30 - 40$  ккал/моль; температура перехода уменьшается по мере удлинения боковых цепей. В ядерной магнитной релаксации данный вид движения проявляется только по резонансу протонов, но не фтора. Это означает, что рассматриваемый вид движения макромолекулы локализован в пределах основной цепи. По этим признакам релаксационный процесс может быть отнесен к сегментальному типу движения главной цепи, обусловливающему переход в высокоэластическое состояние. Подтверждением такого отнесения является и то, что продолжения зависимостей температуры стеклования (линейной в случае ПФА-*n*) к первым представителям рядов приводят к значениям, соответствующим ПММА и ПМА (рис. 4). По сравнению с зависимостями для рядов ПА-*n* и ПМА-*n* температуры стеклования фторсодержащих полимеров более высокие, причем расхождение возрастает по мере увеличения числа групп  $\text{CF}_2$  в боковом привеске.

Следует отметить, что корреляция частот  $f_m$  и  $f_c$  нарушается в ряду ПФА-*n*. Этот эффект можно связать, во-первых, с тенденцией зависимости  $\lg f_m(1/T)$  к искривлению при  $T \gg T_c$ , во-вторых — с некоторыми различиями в механизмах релаксации дипольной поляризации и ядерной магнитной релаксации.

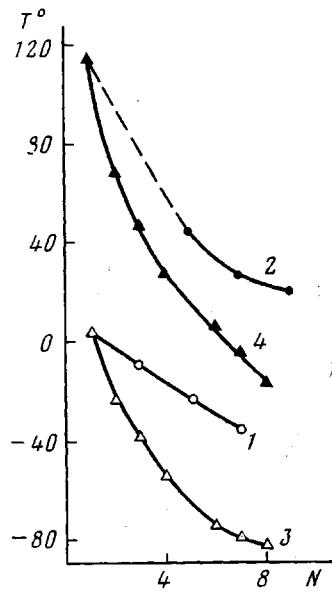


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования для ПФА-*n* (1), ПФМА-*n* (2), ПА-*n* (3), ПМА-*n* (4) от числа углеродных атомов в алкильной части боковой цепи

На примере ПА-*n* и ПМА-*n* было показано, что при достаточно высоких *n* ( $n \approx 10$ ) температура  $\alpha$ -перехода (а следовательно, и  $T_c$ ) определяется взаимодействиями в боковых цепях [3]. Поэтому более высокие  $T_c$  фторсодержащих рядов следует отнести за счет усиления главным образом внутримолекулярного торможения, которое вносят более полярные и большие по объему атомы фтора (вандерваальсов радиус атомов фтора и водорода составляет 1,35 и 1,2 Å соответственно).

Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  (рис. 1) и  $T_g$  (рис. 2, *a*) для ПФА-8 и ПФМА-10 при высоких температурах указывают на фазовый переход — плавление кристаллических областей, образуемых фторалкильными участками боковых цепей. Температуры плавления этих полимеров равны 106 и 118–120°. По сравнению с рядами ПА-*n* и ПМА-*n* кристаллический порядок в полимерах с фторалкильными привесками образуется в более низких гомологах. Релаксационные переходы при низких температурах следует связать с локальными видами движения макромолекулы.

Известно, что в углеводородных аналогах рассматриваемых полимеров подвижностью, локализованной в пределах нескольких примыкающих связей, обладают группы COO, CH<sub>3</sub>, алкильные и концевые участки боковой цепи [3–6]. Следует предположить существование тех же форм подвижности и у фторсодержащих полимеров, однако сравнение выявляет и существенные отличия в их релаксационном поведении.

Рассматривая диэлектрическую релаксацию при низких температурах (−100—−170°) с энергией активации поляризации 8–11 ккал/моль, прежде всего следует отметить появление для некоторых гомологов двух перекрывающихся пиков диэлектрических потерь (рис. 1). Так, если для ПФА-2 наблюдается единственный пик потерь, то по мере увеличения числа CF<sub>2</sub>-групп в боковой цепи сначала появляется асимметрия кривой потерь в области максимума (при *n*=4), а при *n*=6 область потерь «раздваивается». В ряде ПФМА-*n* раздвоение обнаружено при *n*=8.

Дублетный характер низкотемпературной области релаксации в аморфных гомологах исследуемых рядов можно связать с особенностями строения их боковых цепей, содержащих две полярные группы — сложноэфирную и концевую. Дипольный момент группы CF<sub>2</sub>H, по-видимому, довольно велик и лежит в пределах 1,6–2,2 дебая (таковы дипольные моменты близких по структуре 1,1,2,2,3,3-гексафторпропана и 1,1-дифторэтана [7]). Исходя из значений дипольных моментов соединений сходного строения, например 1,1,1-трифторэтана, можно также полагать, что достаточно высокой полярностью обладает и группа CF<sub>3</sub>.

Как показано ранее [8], ориентационное движение и поляризацию двух полярных групп в боковой цепи можно считать независимыми, если они разделены участком из двух-трех линейных связей, что обеспечивает необходимую кинетическую гибкость. Далее следует учесть, что в средних (аморфных) гомологах ПА-*n* и ПМА-*n*, имеющих боковые цепи с тем же числом углеродных атомов, что и данные полимеры, процесс локальной релаксации групп COO либо располагается ниже рассматриваемого интервала температур [5], либо не может наблюдаться вообще из-за сближения времени релаксации с  $\alpha$ -процессом и с переходом к специфической для высоких температур форме подвижности макропепти [9]. Однако в кристаллизующихся гребнеобразных гомологах решающее значение приобретают взаимодействия между алкильными участками боковых привесков, следствием чего оказывается появление локального движения групп COO в области температур −100—−120° (при звуковых частотах) [3]. Таким образом, дублетный характер диэлектрических кривых для рассматриваемых здесь полимеров согласуется с результатами исследования гребнеобразных ПА-*n* и ПМА-*n*. Однако при этом следует заметить, что взаимодействия фторалкильных последовательностей, а возможно и их пространственная упорядоченность, значительно превышают таковые в алкильных аналогах.

При молекулярной интерпретации релаксационных процессов необходимо учесть также влияние взаимодействия боковых цепей и их кристаллизации на форму и температурно-частотные координаты области диэлектрического поглощения. Так, в кристаллическом ПФА-8 кривая абсорбции симметрична и по температурному положению коррелирует с низкотемпературной частью двойной области поглощения аморфного гомолога ПФА-6.

Прежде чем дать молекулярную интерпретацию низкотемпературным процессам релаксации, рассмотрим результаты исследования спин-решеточной релаксации ядер  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  в этой области температур и их корреляцию с диэлектрическими данными. Характерным для обоих рядов является наличие областей  $T_{1\min}$  для времен релаксации того и другого сорта ядер (рис. 2). Это свидетельствует о переориентации боковой цепи за счет фтор- и протонсодержащих группировок. В полимерах ряда ПФМА- $n$  низкотемпературная область  $T_{1\min}$  для протонов представляет собой суперпозицию двух областей релаксации, одна из которых связана с подвижностью протонсодержащих групп боковой цепи  $\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2\text{H}$ , а вторая — с подвижностью (вращением)  $\text{CH}_3$ -группы. Последний тип движения обусловливает появление минимума  $T_1$  для протонов вблизи  $-10 - 10^\circ$ , особенно заметного в ПФМА-8 и ПФМА-10.

Обращает на себя внимание тот факт, что в кристаллизующихся гомологах ПФА-8 и ПФМА-10 области  $T_{1\min}$  времен релаксации ядер  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  сдвинуты к низким температурам ( $-65 - -70^\circ$ ) по сравнению с аморфными гомологами ( $-30 - -50^\circ$ ). По-видимому, кристаллизация боковых цепей препятствует движению групп  $\text{CF}_2$  и  $\text{CH}_2$ , и спин-решеточная релаксация происходит за счет вращения концевой  $\text{CF}_2\text{H}$ -группы. То, что концевая группа обуславливает релаксацию ядер фтора вблизи  $-70^\circ$ , видно из сравнения температурных зависимостей  $T_1$  для ПФА-6 и ПФА-6Ф. Замещение концевой группы бокового привеска на  $\text{CF}_3$  приводит к появлению области  $T_{1\min}$  ядер фтора при тех же температурах, что и для кристаллизующихся ПФА-8 и ПФМА-10, причем высота области минимума больше за счет большего числа ядер фтора в концевой группе. Это ведет к заметному увеличению времени  $T_1$  протонов в области низких температур, что подтверждает вклад в релаксацию от протонов концевых групп.

Следует обратить внимание еще на одну особенность спин-решеточной релаксации — уменьшение высоты и уширение областей  $T_{1\min}$  для обоих сортов ядер по мере увеличения числа  $\text{CF}_2$ -групп в боковых цепях аморфных гомологов данных рядов. Этот эффект скорее всего связан с расширением релаксационного спектра (увеличением набора времен корреляции ядер водорода и фтора) по мере увеличения числа внутренних степеней свободы движения в боковых привесках. Кристаллизация приводит к резкому ограничению этого набора и сужению области низкотемпературного минимума  $T_1$ .

Возрастание температуры  $T_{1\min}$  при переходе от ПФА-2 к ПФА-4 может быть связано с увеличением размеров участка боковой цепи, переориентирующегося как единое целое, причем времена ядерной корреляции и диэлектрической релаксации для низкотемпературных процессов в этих двух гомологах удовлетворительно согласуются между собой (рис. 3). Последнее указывает на то, что область дипольной поляризации в этих полимерах обусловлена подвижностью концевого и коррелированного с ним прилежащего участка боковой цепи. Для следующего гомолога этого ряда, т. е. ПФА-6, взаимодействие фторалкильных последовательностей возрастает. Область  $T_{1\min}$  концевых  $\text{CF}_2\text{H}$ -групп сдвигается к низким температурам, так как определяющий вклад в нее теперь приходится уже только на концевую группу боковых цепей. Одновременно происходит раздваивание области диэлектрических потерь — появляется плечо со стороны низких температур. Форма кривой диэлектрического поглощения зависит от теп-

ловой предыстории образца: отжиг действует аналогично кристаллизации. Следовательно, уже в аморфном ПФА-6 закладываются элементы порядка в расположении боковых цепей, которые переходят в кристаллическую структуру в ПФА-8.

В ПФА-6Ф область диэлектрического поглощения существенно ниже, чем в ПФА-6 (рис. 1). Корреляция параметров дипольной и спин-решеточной релаксации указывает на связь этого процесса с движением фторалкильных групп. Поэтому можно заключить, что сильные взаимодействия и высокая степень пространственного порядка являются причиной заторможенности ориентационного движения фторалкильных радикалов и, как следствие, значительного подавления области диэлектрических потерь.

В кристаллическом ПФА-8 форма кривой потерь симметрична, а температурное положение соответствует низкотемпературной части кривой аморфных полимергомологов. Согласование времен дипольной релаксации и ядерной корреляции отсутствует. Это дает основание полагать, что в ПФА-8, как и в ПА-*n* или ПМА-*n*, кристаллизация не захватывает полярные группы, прилежащие к основной цепи. Можно заключить, что часть диэлектрического поглощения, обнаруживаемая более или менее четко в виде плеча на кривых  $\text{tg } \delta(T)$  со стороны низких температур, должна быть отнесена к поляризации групп COO и к соответствующей ей форме подвижности.

В кристаллическом гомологе ПФМА-10 полного подавления области релаксации, связанной с CF<sub>2</sub>-группами, не происходит, хотя величина потерь в максимуме меньше, чем в аморфных гомологах этого ряда. Частично последнее может объясняться меньшей концентрацией полярных групп в единице объема.

Следует отметить, что локальные процессы диэлектрической и спин-решеточной релаксации в ряду ПФМА-*n* наблюдаются при более низких температурах, чем в ряду ПФА-*n* (рис. 3). По аналогии с полимерами алкильных рядов это можно приписать специфике упаковки макроцепей, обусловленной присутствием в ПФМА-*n* групп  $\alpha\text{-CH}_3$ .

Структура пленок, полученных выпариванием раствора на металлической подложке, зависит от растворителя. Из диэлектрических данных также следует, что более совершенный порядок в ПФА-*n* (включая и кристаллический ПФА-8) образуется при использовании гексафторбензола по сравнению с ацетоном.

Второй (высокотемпературный) минимум  $T_1$  для ядер фтора наблюдается вблизи 40–50° (для аморфных ПФА-*n*) и при 120–140° (для ПФМА-*n*), т. е. он примерно на 70° ниже, чем температуры соответствующих минимумов  $T_1$ , связанных с сегментальным движением и наблюдавшихся по резонансу протонов. Сопоставляя эти результаты с данными работы [10], а также учитывая влияние химического строения полимеров на температурное положение рассматриваемой области релаксации, можно сделать заключение о молекулярном механизме рассматриваемого процесса. Боковая фторсодержащая группа участвует одновременно в двух видах движения: в переориентации за счет вращения вокруг связей C–C и C–O со временем корреляции  $\tau_{c \text{ bp}}$  и в переориентации вокруг связей главной цепи со временем корреляции  $\tau_{c \text{ segm}}$ . Эффективное время корреляции сложного движения боковой цепи может быть определено как

$$1/\tau_c = 1/\tau_{c \text{ bp}} + 1/\tau_{c \text{ segm}},$$

причем  $\tau_{c \text{ segm}} > \tau_{c \text{ bp}}$ . Эффективное время корреляции будет меньше, чем время корреляции протонов в главной цепи, участвующих в сегментальном движении, что объясняет различие в температурном положении  $T_1$  для ядер фтора и водорода. Возможность переориентации боковой группы вокруг связей главной цепи делает ее движение более изотропным, с чем связано более полное усреднение ядерных магнитных взаимодействий и уменьшение второго момента спектра для ПФМА-4 в отмеченной области

температуру, обнаруженное в работе [10]. Заметим, что в кристаллизующихся ПФА-8 и ПФМА-10 эта область релаксации отсутствует. Таким образом, область  $T_{\text{мин}}$ , обусловленную только сегментальной подвижностью, можно наблюдать лишь для ядер, находящихся в главной цепи.

На некоторых кривых для ПФА-*n* и ПФМА-*n* вблизи  $-40^\circ$  (рис. 1) наблюдается слабо выраженная диэлектрическая релаксация, происхождение которой, по-видимому, можно объяснить присутствием трудноудаляемых примесей.

Таким образом, молекулярная подвижность в средних (аморфных) и высших (кристаллизующихся) гомологах рядов ПФА-*n* и ПФМА-*n* благодаря наличию двух полярных групп в боковых цепях и сильным взаимодействиям носит специфический характер. Это выражается в проявлении нескольких независимых видов локальной (групповой) подвижности в боковых цепях, в повышении температур стеклования и кристаллизации. Анализ релаксационного поведения указывает на усиленную по сравнению с ПА-*n* и ПМА-*n* тенденцию к образованию порядка в пространственном расположении боковых цепей.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
30 VII 1979

#### Литература

1. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A13, 410, 1971.
2. Е. Н. Ростовский, Л. Д. Рубинович, Высокомолек. соед., 4, 140, 1962.
3. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. А. Шевелев, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A15, 674, 1973.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физики, 28, 137, 1958.
5. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 4, 1071, 1962.
6. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A9, 2442, 1967.
7. О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Грановский, Справочник по дипольным моментам, «Химия», 1971.
8. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1785, 1964.
9. Т. И. Борисова, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1977.
10. W. M. Lee, B. R. McGarvey, F. R. Eirich, J. Polymer Sci., C 22, 1197, 1969.

---

#### THE STUDY OF MOLECULAR MOTION IN COMBLIKE POLYFLUOROALKYLACRYLATES AND METHACRYLATES USING DIELECTRIC AND NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION TECHNIQUE

Borisova T. I., Budovskaya L. D., Ivanova V. N., Nikonorova N. A.,  
Rostovskii Ye. N., Chichagova Ye. R., Shevelev V. A.

#### Summary

The features of molecular motion in homologous series of polyesters of acrylic and methacrylic acids with fluoroalkylic fragments in side chains have been studied. It was shown that the ability of the side groups to their ordered arrangement and to crystallization appears for the lower homologues, but the transition into high elastic state and melting are displaced to the higher temperatures comparatively with poly-alkylacrylates and methacrylates. At low temperatures the relaxational processes were revealed that are arisen due to the mobility of esters and end polar groups in the side chains, of  $\alpha$ -methyl groups as well of fluoromethyl fragments. It was noticed that at low temperatures in the comblike homologous series of various structure the dipole polarization relaxation times of polyester groups are essentially determined by the interaction and ordering of the side chains of macromolecules.

---