

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В ПОЛИ-N-n-ОКТАДЕЦИЛМЕТАКРИЛАМИДЕ

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

С целью изучения влияния природы α -заместителя, количества водородных связей и конформационного строения на внутримолекулярное движение исследована диэлектрическая релаксация в гребнеобразном поли-N-n-октадецилметакриламиде и полученные результаты сопоставлены с данными для поли-N-n-октадецилакриламида. Показано, что времена релаксации и энергия активации области дипольной релаксации, связанной с локальной подвижностью амидной группы, не зависят от указанных факторов и определяются взаимодействием между боковыми цепями. Для обоих полимеров характерно отсутствие явно выраженного диэлектрического α -перехода в области стеклования, однако обнаружен интенсивный релаксационный процесс в высокозластическом состоянии полимеров. Его происхождение приписано специальному влиянию водородных связей.

Изолированные макромолекулы гребнеобразных полимеров, содержащие в боковой цепи амидную группу, проявляют особенности релаксационного поведения, обусловленные наличием водородных связей. Это выражается в значительном понижении внутримолекулярной подвижности макроцепей. Например, времена релаксации дипольной поляризации поли-N-n-октадецилметакриламида (ПМАА-18) в разбавленном растворе более чем в 10 раз превышают таковые в полиоктадецилметакрилате, который представляет собой структурный аналог ПМАА-18, отличающийся от последнего наличием сложноэфирной группы в боковой цепи вместо амидной [1]. Очевидно, что эта особенность в значительной мере обусловлена присутствием внутримолекулярных водородных связей между смежными по цепи боковыми привесками. В то же время установлено, что условия образования внутримолекулярных водородных связей между амидными группами, примыкающими к главной цепи, зависят от объема заместителя в α -положении. Именно этот фактор определяет конформацию главных цепей, которая резко отличается в ПМАА-18 и в поли-N-n-октадецилакриламиде (ПАА-18): свернутая, клубкообразная в первом и складчатая во втором полимере [2]. Эти преимущественные конформации характерны для макромолекул как в растворе, так и в блочном состоянии, и потому можно было ожидать, что диэлектрическая релаксация в ПМАА-18 в блоке, обусловленная поляризацией амидной группы, должна существенно отличаться от наблюдавшейся в ПАА-18 [3]. Однако в структуре обоих полимеров имеется общая черта: наличие пространственно-упорядоченных боковых привесков цепного вида. Естественно, что сильные взаимодействия между ними также оказывают влияние на свободу вращения полярной группы, расположенной в месте присоединения боковой цепи к основному «хребту» молекулы. Поэтому сопоставление релаксационных характеристик ПМАА-18 и ПАА-18 в блочном состоянии может дать представление о соотношении вкладов со стороны главной и боковых цепей в барьеры торможения амидных групп, соединяющих эти цепи. Это являлось основной задачей настоящей работы, в которой методом релаксации дипольной поляризации были изучены внутримолекулярная подвижность, релаксационные и фазовые переходы в блочном ПМАА-18.

Измерения температурно-частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ были проведены в диапазоне частот $30\text{--}3 \cdot 10^5$ Гц при температуре 100–420 К с применением моста типа ТР-9701. Получение ПМАА-18 описано в ра-

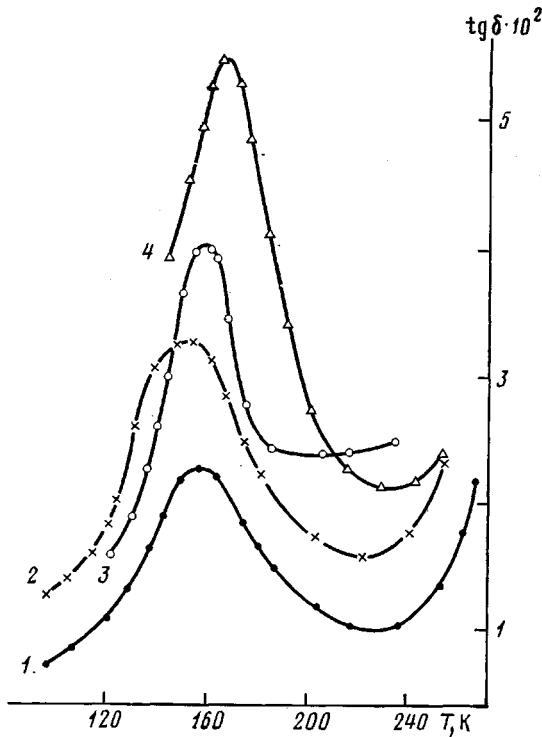


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ при 1 кГц для ПМАА-18 (1), ПАА-18 (2), ПМА-16 (3) и ПА-16 (4)

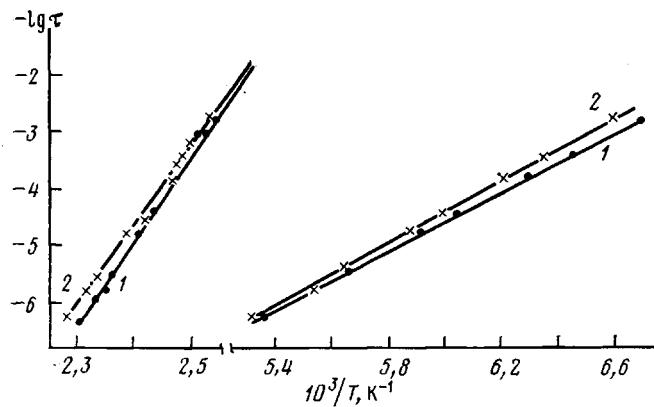


Рис. 2. Зависимость времен релаксации дипольной поляризации от обратной температуры для ПМАА-18 (1) и ПАА-18 (2)

боте [2]. Образцы в виде пленок диаметром 40 мм и толщиной 40–80 мкм изготавливали горячим прессованием или из раствора в бензоле. Электродами служили прижимные диски из хромированной латуни. Измерения проводили в ячейке, заполненной осущенным воздухом после вакуумирования и сушки при температурах 340–370 К. Измерения оптического показателя преломления n_D в зависимости от температуры выполнены с помощью рефрактометра Аббе в области 280–415 К.

На рис. 1 представлены зависимости $\operatorname{tg} \delta(T)$ ПМАА-18 и ПАА-18 при низких температурах. Наблюдаемые для обоих полимеров диэлектрические процессы должны быть отнесены к релаксации поляризации амидной группы, так как других полярных групп макромолекулы не имеют. Области диэлектрического поглощения в обоих полимерах имеют практически одинаковые времена релаксации и энергию активации (67 кДж/моль) (рис. 2), из чего можно заключить, что потенциальные барьеры и времена

релаксации поляризации амидной группы в данном случае не зависят от структуры заместителей в α -положении главной цепи. Более того, из рис. 1 видно, что в близком температурно-частотном диапазоне размещены и области релаксации поляризации сложноэфирных групп в полицетилакрилате (ПА-16) и полицетилметакрилате (ПМА-16). Следовательно, времена и барьеры движения полярных групп, соединяющих боковые цепи с главной, в высших гребнеобразных полимерах определяются главным образом взаимодействиями между боковыми цепями, входящими в кристаллические образования.

Высота пика диэлектрических потерь, которая зависит от эффективного дипольного момента μ_{eff} и содержания поляризующихся групп, оказалась на 30% большей в ПАА-18 по сравнению с ПМАА-18. Это не коррелирует с отношением свободных и связанных амидных групп в данных полимерах. Согласно работе [2], доля свободных амидных групп, не образующих водородные связи, в ПМАА-18 составляет 36%, а в ПАА-18 — только 4%. Следовательно, нужно предположить, что в движении при низких температурах участвуют и дают вклад в дипольную поляризацию не только свободные, но и связанные амидные группы. Однако учитывая, что величина $\text{tg } \delta_{\text{ макс}}$ зависит не только от числа полярных групп, ответственных за данный процесс релаксации, но и от их μ_{eff} , наряду с первым, может быть предложено и другое объяснение. Оно состоит в том, что μ_{eff} кинетической группы при низких температурах в ПМАА-18 имеет меньшее значение, чем в ПАА-18. Это может быть вызвано тем, что вращение амидных групп в данном полимере ограничено меньшими в среднем углами поворота, т. е. отличается большей заторможенностью. В то же время из сравнения диэлектрических потерь данных полимеров с ПА-16 и ПМА-16 (рис. 1) легко убедиться в том, что величины $\text{tg } \delta_{\text{ макс}}$ последних примерно в 2 раза выше, несмотря на более высокую полярность CONH группы по сравнению со сложноэфирной. Это может служить свидетельством того, что вообще в ПМАА-18 и ПАА-18 амидные группы имеют малую амплитуду вращения, т. е. очень ограничены в своем движении при температурах, когда боковые цепи находятся в закристаллизованном состоянии.

На рис. 3 представлены температурные зависимости $\text{tg } \delta$ и показателя преломления n_D ПМАА-18 и ПАА-18 при температурах выше 273 К.

Температурный ход n_D фиксирует четко выраженный интервал плавления при полностью совпадающих для обоих полимеров температурах от 293 до 308 К. Совпадение интервалов плавления свидетельствует об однотипности кристаллической структуры боковых цепей исследуемых полимеров. Это также отличает рассматриваемые амидные производные от гребнеобразных полимеров акрилового и метакрилового рядов: температуры плавления в ПА-16 и ПМА-16, определенные методом ДТА и диэлектрическим, составляют 308—313 и 296—299 К соответственно, т. е. отличаются на 12—14° [4, 5]. Это приписывалось особенностям упаковки боковых цепей — однослойной в ПА-16 и двухслойной в ПМА-16, что зависит от стерического влияния заместителя в α -положении в главной цепи. В ПМАА-18 и ПАА-18 влияние α -заместителя, конформации главных цепей и количества водородных связей на температуры плавления не проявляется, и, вероятно, это связано также с ограниченностью вращения амидных групп, которое отмечено выше. Таким образом, амидные группы, размещенные в местах присоединения боковых привесков к основному хребту макромолекулы, выполняют функции некоторого буфера, в существенной мере ликвидирующего влияние особенностей строения главной цепи на конформацию и упаковку остальной части боковой цепочки.

Плавление боковых цепей сопровождается нерелаксационным подъемом кривой $\text{tg } \delta$ (270—330 К), который образует плечо, переходящее в низкотемпературную ветвь следующей по мере роста температуры области диэлектрической поляризации. Диэлектрическое поглощение, сопровождающее плавление, означает установление дополнительной ориентации амидных групп в электрическом поле, которая становится возможной благодаря увеличению подвижности боковых цепей при плавлении.

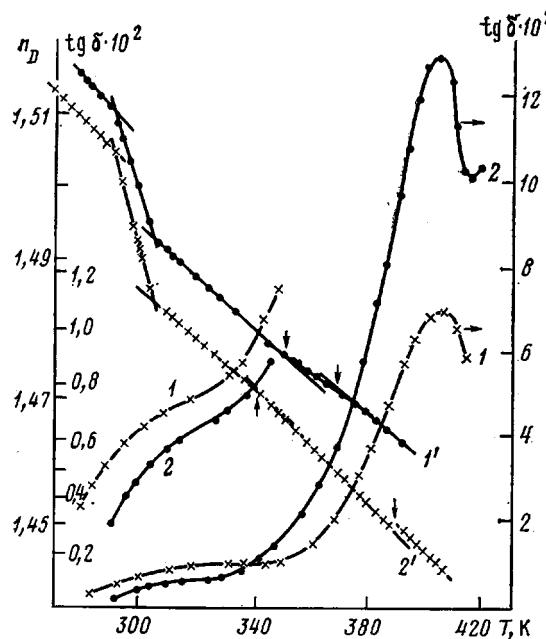


Рис. 3. Зависимость n_D ($1'$, $2'$) и $\operatorname{tg} \delta$ (1 , 2) (1 кГц) от температуры для ПММА-18 (1 , $1'$) и ПАА-18 (2 , $2'$)

И в ПАА-18 и в ПММА-18 наблюдало некоторое изменение наклона зависимости $n_D - T$ при 340–355 К. В ПАА-18 оно было сопоставлено с релаксационным переходом, обнаруженным при измерениях температурных зависимостей механической податливости и времени спин-спиновой релаксации [3]. Характер изменения термомеханической кривой и ядерной магнитной релаксации свидетельствовал о связи этого перехода со стеклованием. Диэлектрическим методом этот переход в ПАА-18 обнаружен не был. Высокотемпературная область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ (400–410 К при 1 кГц) по временам релаксации не соответствует времени корреляции, найденному по ядерной магнитной релаксации, и потому рассматриваться как α -переход не может.

По аналогии с ПАА-18 излом зависимости $n_D - T$ вблизи 355 К также можно связать со стеклообразным переходом. И так же, как в ПАА-18, следует отметить отсутствие явно выраженного диэлектрического α -перехода, что является исключительным для полярных полимеров. По-видимому, это связано с особенностями структуры макроцепей данных полимеров, «прошитых» водородными связями. Согласно результатам, полученным методом ИК-спектроскопии, водородные связи в ПАА-18 и ПММА-18 в подавляющем большинстве являются внутримолекулярными. Макромолекулу этих полимеров можно представить как подобие лестничной структуры, состоящей из двух параллельных жестко связанных между собой цепочек, одна из которых является основной полимерной цепью, а вторая образована последовательностями «водородосвязанных» амидных групп. Кинетические сегменты макромолекулы, движение которых обуславливает переход в высокоэластическое состояние, включают, таким образом, сдвоенные цепи. Их движение в области α -перехода должно быть в достаточной мере не зависящим от остальной части бокового радикала, так как вращение относительно простой связи, соединяющей амидную группу с последовательностью $C_{14}H_{37}$, облегчено [6].

Времена сегментального движения должны зависеть от двух факторов с противоположными направленными действиями. С одной стороны, сегментальная подвижность должна возрастать с увеличением дефектности «водородосвязанной» цепочки, т. е. быть большей в ПММА-18; с другой — присутствие группы $\alpha - CH_2$ в этом полимере и создаваемые ими стерические помехи должны компенсировать первый эффект.

Описанная модель структуры качественно объясняет причину сравни-
тельной близости температур стеклования ПАА-18 и ПМАА-18, а также
позволяет понять, почему переход через T_c оказывается в рассматриваемых
полимерах диэлектрически неактивным. В пределах «лестничного»
участка дополнительная ориентация полярной группы в электрическом
поле, возможность которой обычно появляется с началом движения
сегментов, может быть полностью или почти полностью заторможенной
из-за ограничений, вносимых водородными связями. Доля таких «лест-
ничных» фрагментов в макромолекулах обоих полимеров высока, и потому
диэлектрическая поляризация и диэлектрические потери, обусловленные
сегментальным движением цепи, могут быть незначительны и нераз-
личимы на кривой диэлектрических потерь.

При 400–410 К (1 кГц) в ПМАА-18 и ПАА-18 наблюдали высокотем-
пературный пик диэлектрических потерь (рис. 3), причем, как видно из
рис. 2, времена релаксации и энергия активации поляризации практи-
чески одинаковы для обоих полимеров (энергия активации составляет
264 и 284 кДж/моль для ПАА-18 и ПМАА-18 соответственно).

Количественное совпадение кинетических характеристик данного ди-
электрического процесса, протекающего в высокоэластическом состоянии
полимера, свидетельствует об общности механизма релаксации в обоих
образцах. Отсутствие влияния химического строения и конформации
основных цепей макромолекул составляет некоторую специфику рассмат-
риваемого перехода, причем это не согласуется с результатами, получен-
ными для разбавленных растворов тех же систем.

Как известно, разбавленные растворы дают информацию о диэлектри-
ческой поляризации в условиях высокой внутримолекулярной подвиж-
ности макромолекул, реализуемой вследствие понижения межмолекулярных
взаимодействий. В блочных полимерах при температурах, существен-
но превышающих T_c , вклад межмолекулярных сил в потенциальные
барьеры также резко уменьшен; происходит сближение механизмов ре-
лаксации дипольной релаксации макромолекул в растворе и в блоке при
высоких температурах, а следовательно, и сближение величин и законо-
мерностей диэлектрических характеристик. Для данных полимеров это
явление не имеет места.

Было показано, что времена релаксации поляризации в растворе
ПАА-18 в 2 раза выше, чем в ПМАА-18 [1]. Как уже упоминалось, для
высокотемпературного процесса в блочном состоянии получены одинако-
вые значения и времен релаксации и энергии активации. Значения μ_{eff}
монозвена ПАА-18 и ПМАА-18 в растворе соответственно равны 4,63
и 5,10 D, т. е. имеют большее значение для ПМАА-18. Поскольку установлено,
что μ_{eff} монозвена в полимере в растворе и в высокоэластическом
состоянии близки [7], можно было бы ожидать, что значения $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ вы-
сокотемпературного пика в ПМАА-18 должны быть большими, чем в
ПАА-18. В действительности же $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ в ПМАА-18 в 2 раза ниже.

Механизм высокотемпературной, имеющей место в высокоэластиче-
ском состоянии области диэлектрического поглощения будет уточнен при
исследовании диэлектрического поведения модельных соединений. Однако
учитывая описанные здесь экспериментальные факты, можно предполо-
жить, что природа диэлектрической поляризации в высших гребнеобраз-
ных полиакрил- и метакриламидах при температурах выше α -перехода
связана со специфическими особенностями амидных групп, образующих
водородные связи.

Таким образом, динамические свойства макромолекул высших полиак-
рил- и метакриламидов с линейными боковыми цепями в блоке (в кри-
сталлическом состоянии и в аморфном высокоэластическом) определяются
в основном сильными взаимодействиями между боковыми цепями ма-
кromолекул. Эти взаимодействия создаются не только за счет дисперсион-
ных сил, приводящих к упорядоченности (или кристаллизации) в распо-
ложении метиленовых участков в боковых цепях, но и за счет водородных
связей между амидными группами. В результате этого в закристаллизованном
состоянии диэлектрический метод фиксирует только ограничен-

ные повороты амидных групп, а в области выше T_c — диэлектрический процесс, приписываемый специальному поведению амидных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 12, с. 910.
2. Кузнецов Н. А., Моисеенко В. М., Роганова З. А., Смолянский А. Л., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 399.
3. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А., Шибаев В. П., Моисеенко В. М., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1218.
4. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Шевелев В. А., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2332.
5. Петрухин Б. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 13, № 3, с. 687.
6. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 199.
7. Михайлов Г. П., Бурштейн Л. Л. Успехи физ. наук, 1961, т. 74, вып. 1, с. 3.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.IV.1981

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

DIELECTRICAL RELAXATION IN POLY-N-n-OCTADECYL METHACRYLAMIDE

Borisova T. I., Burshtein L. L., Nikonorova N. A., Shibaev V. P.

Summary

The influence of the nature of α -substituent, of the amount of hydrogen bonds and conformational structure on the intramolecular motion in comb-like poly-N-n-octadecyl methacrylamide has been studied by dielectrical relaxation method, and results obtained have been compared with the data for poly-N-n-octadecyl acrylamide. Relaxation times and activation energy of the region of dipole relaxation related with local mobility of the amide group were shown to be independent on the factors mentioned above and to be affected by the interaction between side chains. Both polymers are characterized by the absence of sharp α -transition in glassy region and by existence of the sharp relaxational process in rubber-like state. The nature of this process is related with special effect of hydrogen bonds.