

УДК 541.64:539.199:532.77

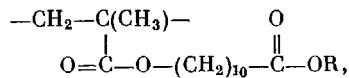
© 1991 г. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская,
Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев

ЛОКАЛЬНЫЕ И КООПЕРАТИВНЫЕ ФОРМЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В РАСТВОРАХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ: С ГИБКИМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ

Проведено исследование релаксации дипольной поляризации в растворах двух модельных гребнеобразных полимеров: метилового и цетилового эфиров поли- ω -метакрилоилоксиундекановой кислоты. Показано, что число релаксационных процессов, характеризующих кинетические свойства данных полимеров, определяются количеством автономных полярных групп и внутримолекулярной агрегацией.

При исследовании диэлектрической релаксации в растворах гребнеобразных полимеров было установлено, что для этих систем характерна множественность релаксационных процессов [1–3]. Это свидетельствовало о многообразии форм подвижности в этих полимерах на молекулярном уровне. В связи с этим возникает вопрос об идентификации релаксационных процессов, т. е. о соотношении того или иного процесса с подвижностью определенного участка цепи. Особое значение это приобретает для тех полимеров, в структуре боковых цепей которых имеется несколько полярных групп, а также для полимеров, в которых благодаря специфике строения появляется тенденция к внутримолекулярному агрегированию.

В настоящей работе данный вопрос рассмотрен на примере исследования двух гребнеобразных полимеров – метилового и цетилового эфиров поли- ω -метакрилоилоксиундекановой кислоты (ПММ-10 и ПЦМ-10)



где R=CH₃ (ПММ-10) и C₁₆H₃₃ (ПЦМ-10).

Эти полимеры выбраны как удобные модели для исследования локальных и кооперативных форм внутримолекулярной подвижности.

В структуре полимеров ПММ-10 и ПЦМ-10 имеется две диэлектрически активные полярные сложноэфирные группы, разделенные гибкой углеводородной связью (CH₂)₁₀. Одна из групп непосредственно связана с основной цепью, вторая сложноэфирная группа удалена от нее. Поэтому возникает вопрос, имеются ли принципиальные отличия в молекулярной подвижности участков полимерной молекулы, примыкающих к цепи, и концевых групп, а также какие факторы определяют подвижность тех или иных участков цепи.

Кроме того, наличие в ПЦМ-10 длинных углеводородных радикалов C₁₆H₃₃ должно способствовать агрегированию боковых цепей. Это в свою очередь может привести к значительному изменению механизма подвижности в ПЦМ-10 по сравнению с ПММ-10 и к появлению новых релаксационных процессов [4]. Проведенное ранее [5] исследование диэлектрической поляризации в растворах полимеров ПММ-10 и ПЦМ-10 указало на существование нескольких релаксационных процессов. Однако экспериментальные данные, представленные в работе [5], охватывали сравнительно узкий частотно-температурный интервал диэлектрических измерений и не позволили дать полную картину релаксационного поведения указанных систем.

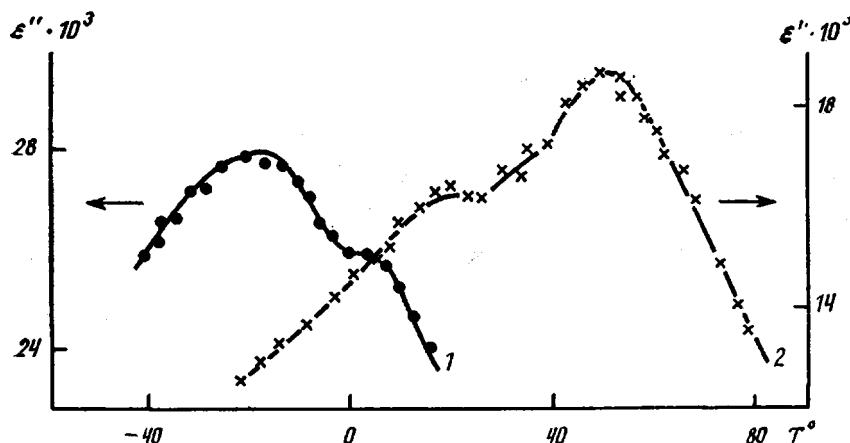


Рис. 1. Зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры раствора ПММ-10 в толуоле (концентрация 7,2%). 1 – 4 МГц, 2 – 19 МГц

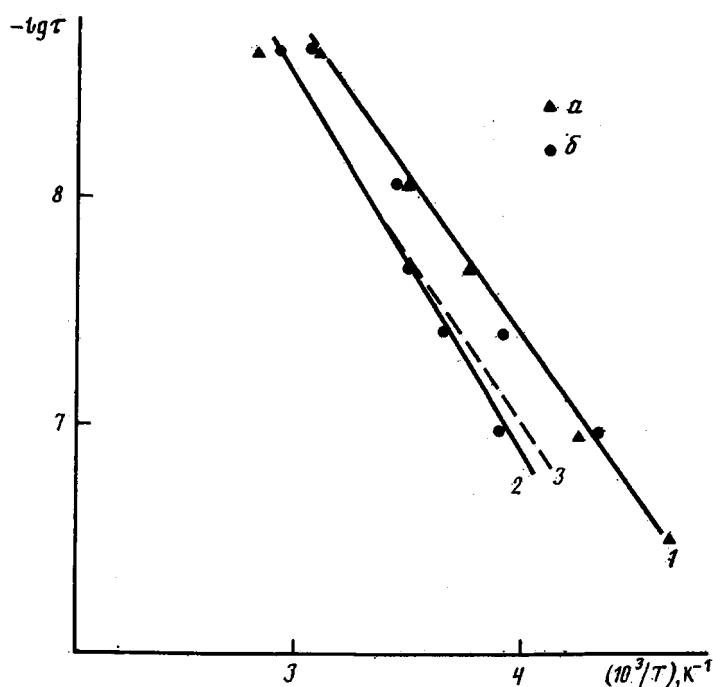


Рис. 2. Зависимость времени релаксации τ от обратной температуры растворов: 1, 2 – ПММ-10 (α – изопропилбензол, β – толуол); 3 – ПМА-10 в толуоле

Исследование релаксации дипольной поляризации в растворах ПММ-10 и ПЦМ-10 проводили в диапазоне частот 10^5 – 10^8 Гц в интервале температур $-50\dots+100^\circ$. Измерение диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' выполняли на частотах 10^5 – 10^6 Гц на куметре типа Е-4–7 в ячейке, описанной в работе [6], в диапазоне частот 10^7 – 10^8 Гц на установке [7].

На рис. 1 в качестве примера приведены температурно-частотные зависимости ϵ'' для растворов ПММ-10 в толуоле (концентрация 7,2%) на частотах 4 и 19 МГц. Видно, что для этой системы характерно наличие двух процессов релаксации дипольной поляризации. При этом в области более низких частот ($f \leq 4$ МГц) хорошо разрешается процесс с меньшими временами релаксации, в то же время на высоких частотах четко проявляется процесс с большими τ . Совокупность экспериментальных данных

во всем диапазоне частот позволяет построить зависимость времени релаксации от температуры для обоих процессов (рис. 2).

Как указано ранее [5], наличие двух процессов релаксации дипольной поляризации в ПММ-10 связано с подвижностью двух сложноэфирных групп, локализованных в различных участках боковой цепи и разделенных гибкой углеводородной связью. Чтобы определить, какой из наблюдаемых процессов отражает подвижность полярной группы около основной цепи и концевой полярной группы, необходимо сопоставить количественные параметры наблюдаемых процессов (время релаксации и энергию активации) в ПММ-10 с аналогичными величинами в более простых по структуре полимерах, в которых идентификация релаксационных процессов является однозначной. С этой целью на рис. 2 приведена зависимость τ от температуры для одного из представителей ряда поликарбометакрилатов (ПМА-*n*) ПМА-10, в структуре которого имеется одна сложноэфирная группа около основной цепи, нагруженная десятью углеводородными радикалами. Действительно, подвижность данной группы должна быть одинаковой в ПМА-10 и ПММ-10, так как она определяется одной и той же структурой основной цепи и размером алкильного радикала, непосредственно примыкающего к этой полярной группе.

В табл. 1 приведены значения τ и U для данных полимеров. Из табл. 1 и рис. 2 видно, что один из процессов, наблюдаемый в ПММ-10, практически совпадает по своим параметрам с процессом в ПМА-10. Это свидетельствует о том, что процесс I в ПММ-10 отражает подвижность полярной группы, непосредственно примыкающей к главной цепи. Подвижность сложноэфирной группы на конце боковой цепи значительно выше. Это следует из того, что значение τ процесса II почти в 2 раза меньше. Энергия активации данного процесса также понижается с 31 до 25 кДж/моль. Таким образом, две полярные группы, расположенные в различных участках боковой цепи в ПММ-10, различаются по своим кинетическим свойствам. Кинетически более подвижной является полярная группа на конце боковой цепи.

Известно, что одним из факторов, влияющих на локальную подвижность в полимерах, является термодинамическое качество растворителя, которое характеризует внутримолекулярное взаимодействие в клубке. В плохом по термодинамическому качеству растворителе, где происходит поджатие полимерного клубка, локальная подвижность уменьшается [8]. С этой точки зрения представляется важным рассмотреть, одинаково ли в гребнеобразных полимерах влияние термодинамического качества растворителя на подвижность групп около основной цепи и концевой полярной группы. С этой целью были проведены исследования релаксации дипольной поляризации в растворах ПММ-10 в худшем, чем толуол, по термодинамическому качеству растворителю, изопропилбензоле (ИПБ). Характеристическая вязкость $[\eta]$ при 25° ПММ-10 в толуоле составляет 0,17, а в ИПБ – 0,12.

На рис. 3 представлена температурная зависимость ε'' для раствора ПММ-10 в толуоле и в ИПБ на частоте 67 МГц. Видно, что термодинамическое качество растворителя по-разному влияет на локальную подвижность группы около основной цепи и концевой группы. Так, для низкотемпературного процесса, характеризующего движение концевой группы,

Таблица 1

Параметры релаксационных процессов гребнеобразных полимеров ПМА-10 и ПММ-10 при 20°

Полимер	τ , нс	U , кДж/моль
ПМА-10	11,0	30
ПММ-10		
I	11,0	31
II	5,4	25

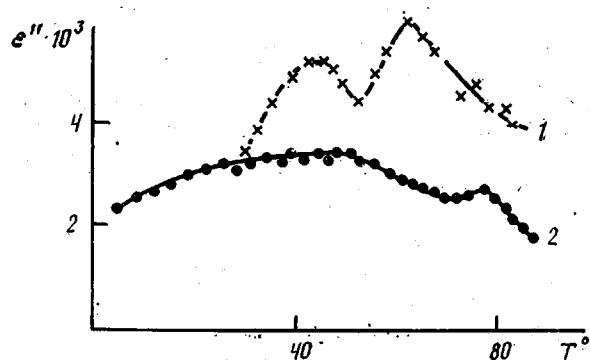


Рис. 3. Зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры 2%-ных растворов ПММ-10 в толуоле (1) и в изопропилбензole (2). $f=67$ МГц

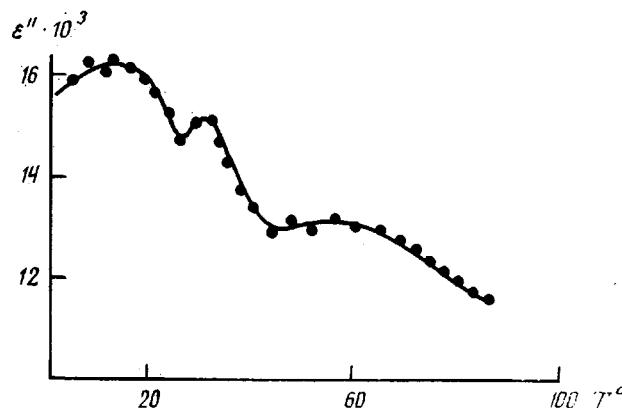


Рис. 4. Зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры для 2,1%-ного раствора ПЦМ-10 в толуоле. $f=4$ МГц

положение ϵ_{\max} по температурной шкале остается практически неизменным, что свидетельствует о том, что время релаксации этого процесса одно и то же в двух различных по термодинамическому качеству растворителях. В то же время положение ϵ_{\max} высокотемпературного процесса, связанного с подвижностью полярной группы около основной цепи, в плохом растворителе ИПБ сдвигается в область более высоких температур, т. е. в данном случае подвижность полярной группы становится меньше. Результаты исследования релаксации дипольной поляризации в растворах ПММ-10 в ИПБ на других частотах, представленные в виде зависимости времени релаксации от температуры на рис. 2, также свидетельствуют о различном влиянии качества растворителя на процессы I и II. Необходимо отметить, что исследованные образцы ПММ-10 имели малую молекулярную массу, что следует из приведенных значений характеристической вязкости $[\eta]$. В этом случае эффект влияния термодинамического качества растворителя на параметры молекулярной подвижности может проявляться слабее, чем в высокомолекулярных полимерах. Тем не менее на основании представленных данных можно утверждать, что сжатие полимерных клубков в плохом растворителе в большей степени оказывает влияние на подвижность полярной группы, примыкающей к основной цепи, чем концевой.

Рассмотрим далее, как влияет на молекулярную подвижность изменение строения концевой полярной группы. Как указано выше, с этой целью было проведено исследование релаксации дипольной поляризации в растворах полимера ПЦМ-10, строение которого отличается от ПММ-10 только тем, что малая по объему концевая полярная группа ($-\text{COOCH}_3$)

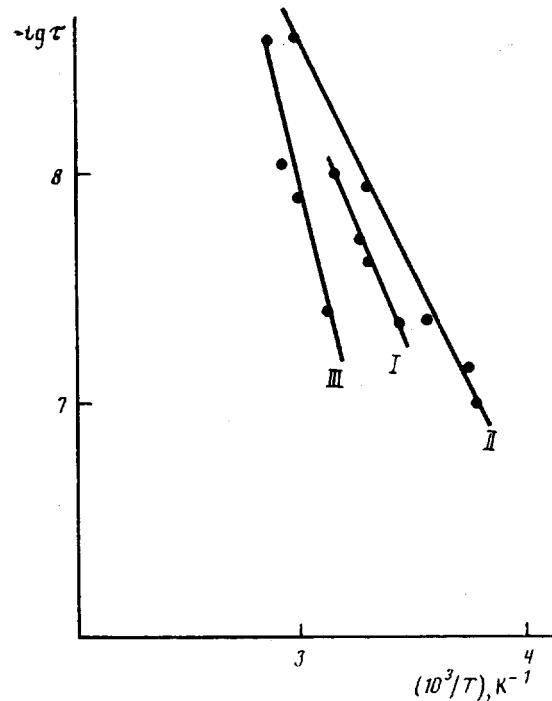


Рис. 5. Зависимость времени релаксации τ от обратной температуры раствора ПЗМ-10 в толуоле для процессов I–III

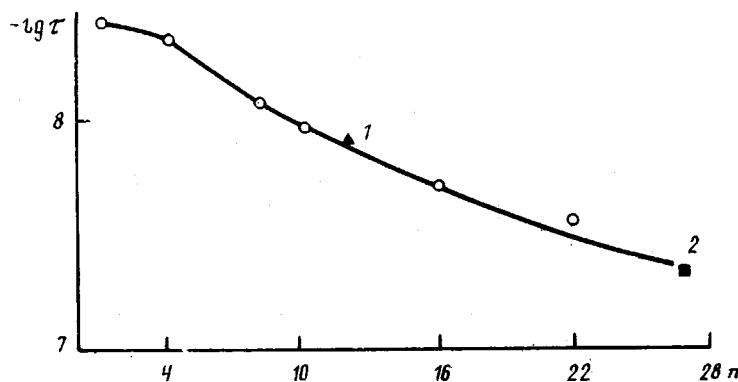


Рис. 6. Зависимость времени релаксации τ от длины боковой цепи (n – число углеродных атомов в боковой цепи) при 20°. 1 – ПММ-10, 2 – ПЗМ-10, остальные точки – ПМА- n

заменяется на сложноэфирную группу с большим алкильным радикалом ($-\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$).

На рис. 4 приведена зависимость ε'' от температуры раствора ПЗМ-10 в толуоле (концентрация 2,1%) на частоте 4 МГц. Видно, что в отличие от ПММ-10 для ПЗМ-10 наблюдается не два, а три процесса релаксации дипольной поляризации. Зависимость времени релаксации от температуры всех трех процессов представлена на рис. 5. Исходя из общих представлений, развиваемых при исследовании релаксационных процессов в гребнеобразных полимерах, следует отметить, что наличие трех процессов релаксации дипольной поляризации в полимере ПЗМ-10 не является неожиданным. Действительно, в боковой цепи ПЗМ-10 имеются две полярные сложноэфирные группы, разделенные гибким углеводородным радикалом (CH_2)₁₀. Это предопределяет существование двух локальных релаксационных процессов, отражающих подвижность каждой из указанных групп. Кроме того, на конце боковой цепи в ПЗМ-10 имеется большой алкильный радикал ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}$).

При исследовании гребнеобразных полиалкилметакрилатов (ПМА-*n*) было показано [4], что наличие на концах боковых цепей длинных углеводородных последовательностей приводит к появлению дополнительного релаксационного процесса, который отражает подвижность полярных групп в агрегированных за счет дисперсионного взаимодействия участках боковых цепей. Данный процесс отражает кооперативный характер подвижности в этих образованиях, в связи с чем он должен иметь большие τ и U , чем обычные локальные процессы. В табл. 2 приведены τ и U процессов релаксации дипольной поляризации в растворах ПЦМ-10 и ПММ-10.

Анализ данных табл. 2 и рис. 5 показывает, что два процесса с меньшими τ и U (процессы I и II, рис. 5) определяют локальную подвижность полярной группы около основной цепи и концевого радикала. В связи с этим возникает вопрос, какой из этих процессов характеризует локальную подвижность того или иного участка цепи?

Из результатов исследования молекулярной подвижности в полиалкилметакриатах (ПМА-*n*) известно, что τ процесса, характеризующего локальную подвижность единственной в мономерном звене полярной группы около основной цепи, зависит от длины бокового радикала, которую можно характеризовать числом атомов углерода в боковой цепи. Данная зависимость представлена на рис. 6. Из этой зависимости видно, что время релаксации одного из локальных процессов в ПЦМ-10, у которого в боковой цепи имеется 27 атомов углерода ($-\lg \tau = 7,35$, $\tau = 45$ нс), практически совпадает с временем релаксации τ для полимера ряда ПМА-*n* с $n=27$. Время релаксации второго локального процесса значительно меньше ($\tau = 16$ нс). На основании этого можно утверждать, что процесс релаксации дипольной поляризации (процесс I, рис. 5) характеризует подвижность полярной группы около основной цепи.

Локальная подвижность второй полярной группы в боковой цепи ПЦМ-10 также уменьшается при замене небольшой по объему группы CH_3 на радикал $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (процесс II). Время релаксации указанного процесса увеличивается почти в 3 раза, энергия активации — от 25 до 41 кДж/моль. Однако наличие третьего процесса релаксации дипольной поляризации ПЦМ-10 свидетельствует о том, что часть концевых полярных групп находится в агрегированном состоянии, которое является результатом дисперсионного взаимодействия углеводородных радикалов ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}$). Времена релаксации данного процесса значительно (почти на 1 порядок) превышают τ обычных локальных процессов, что свидетельствует о кооперативном характере этого вида подвижности. Сопоставление параметров кооперативного процесса III в ПЦМ-10 с кооперативным процессом в ПМА-16 (полиизтилметакрилате), в котором источником агрегирования является также углеводородная последовательность $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, показывает, что τ и U в ПЦМ-10 и ПМА-16 для кооперативного процесса близки друг к другу. В ПМА-16 $\tau=630$ нс и $U=85$ кДж/моль по сравнению с 400 нс и 68 кДж/моль в ПЦМ-10. Несколько большие значения τ и U кооперативного процесса в ПМА-16 объясняются, по-видимому, тем, что в ПМА-16 в агрегированные участки входят сложноэфирные группы около основной

Таблица 2

Параметры молекулярной подвижности в ПЦМ-10 и ПММ-10
при 20°

Полимер	τ , нс	U , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	τ , нс	U , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	τ , нс	U , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
	полярная группа около основной цепи		полярная группа концевого радикала		полярная группа в агрегированных участках	
ПММ-10	11	31	5,4	25	—	—
ПЦМ-10	45	43	16	41	400	68

цепи, в то время как в ПЦМ-10 агрегирование алкильных радикалов тормозит движение концевых, более подвижных полярных групп.

Таким образом, проведенное исследование релаксации дипольной поляризации в растворах гребнеобразных полимеров с гибкими боковыми цепями показывает, что число локальных процессов в этих полимерах зависит от количества полярных групп в боковом радикале, автономность движения которых определяется достаточно гибкой связью. В гребнеобразных полимерах ПММ-10 и ПЦМ-10 подвижность концевых полярных групп значительно выше, чем аналогичных групп, примыкающих к основной цепи. При этом изменение внутримолекулярного взаимодействия в клубке (за счет термодинамического качества растворителя) в большей степени влияет на локальную подвижность групп около основной цепи. Кооперативные процессы релаксации дипольной поляризации проявляются в гребнеобразных полимерах при наличии агрегирования в боковых цепях. Параметры описанных процессов зависят от природы молекулярных сил, вызывающих агрегирование, и различны для концевых групп и групп около основной цепи. Анализ результатов исследования релаксации дипольной поляризации в растворах показывает, что в настоящее время диэлектрический метод исследования молекулярной подвижности позволяет дать не только качественную, но и количественную характеристику локальных и кооперативных форм движения в макромолекулах гребнеобразующих полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Костромин С. Г., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 673.
2. Борисова Т. И., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1754.
3. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 861.
4. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2422.
5. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Харитонов А. В., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1463.
6. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Миловская Е. Б., Замойская Л. Б. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 783.
7. Лобанов А. М., Платонов М. П. // Завод. лаб. 1966. Т. 32. № 4. С. 488.
8. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 73.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
03.12.90

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

T. I. Borisova, L. L. Burshtein, V. P. Malinovskaya,
Ya. S. Freidzon, V. P. Shibaev

LOCAL AND COOPERATIVE FORMS OF MOLECULAR MOBILITY IN SOLUTIONS OF COMB-SHAPED POLYMERS WITH FLEXIBLE SIDE CHAINS

Summary

Relaxation of dipole polarization in solutions of two model comb-shaped polymers (methyl and cetyl esters of poly- ω -methacryloyloxyundecane acid) has been studied. The amount of relaxational processes characterizing the kinetic properties of these polymers is shown to depend on the number of autonomous polar groups and on the intramolecular aggregation.