

УДК 541.64:539.199:532.77

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

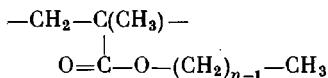
**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ И МЕХАНИЗМ
ПОДВИЖНОСТИ В РАСТВОРАХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ
ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ**

Методом релаксации дипольной поляризации исследована молекулярная подвижность в растворах полигексадецилметакрилата (ПМА-16) в толуоле. Проведен анализ полученных ранее данных о молекулярной подвижности в полимерах типа ПМА-*n* (*n*=1, 4, 8, 10, 16 и 22). Показано, что частичная агрегация боковых цепей при *n*>10 приводит к появлению нового релаксационного процесса.

Проблема взаимосвязи молекулярной упорядоченности и механизмов подвижности в полимерах является достаточно общей и может рассматриваться на внутри- и межмолекулярных уровнях.

Исследование релаксации дипольной поляризации в гребнеобразных полимерах с водородной связью показало, что наличие внутримолекулярной упорядоченности в полимерном клубке приводит к появлению дополнительных релаксационных процессов, связанных с подвижностью кооперативного типа [1]. Наряду с релаксационным процессом, который обусловлен локальным движением, характерным для полярной группы, не включенной во внутримолекулярную структуру, наблюдается процесс с большими временами релаксации и энергией активации. Параметры данного процесса, свидетельствующие о его кооперативности, определяются кинетическими свойствами полярной группы в упорядоченных участках макромолекулярного клубка.

В связи с этим возникает вопрос о механизме подвижности в макромолекулах гребнеобразных полиалкилметакрилов (ПМА-*n*)



По данным исследования оптической анизотропии [2] и поляризованной люминесценции [3] и определения ряда молекулярных характеристик было высказано предположение о том, что взаимодействие алкильных радикалов при удлинении боковых цепей приводит к частичной внутримолекулярной агрегации на уровне макромолекулярного клубка. Это предположение может быть подтверждено при исследовании релаксации дипольной поляризации в растворах указанных полимеров, так как в случае возникновения внутримолекулярной упорядоченности при наращивании боковой цепи должен меняться механизм подвижности. Исследование релаксации дипольной поляризации в полимерах ПМА-*n* было проведено ранее [4]. Однако изучение высших гомологов этого ряда охватывало сравнительно узкий температурно-частотный интервал и поэтому не могло дать полного представления о характере молекулярной подвижности.

В настоящей работе были проведены исследования в растворах ПМА-16 в области высоких температур и высоких частот. Это позволило обобщить полученные ранее данные и проанализировать результаты исследования релаксации дипольной поляризации в растворах полиалкилметакрилатов (ПМА-*n*).

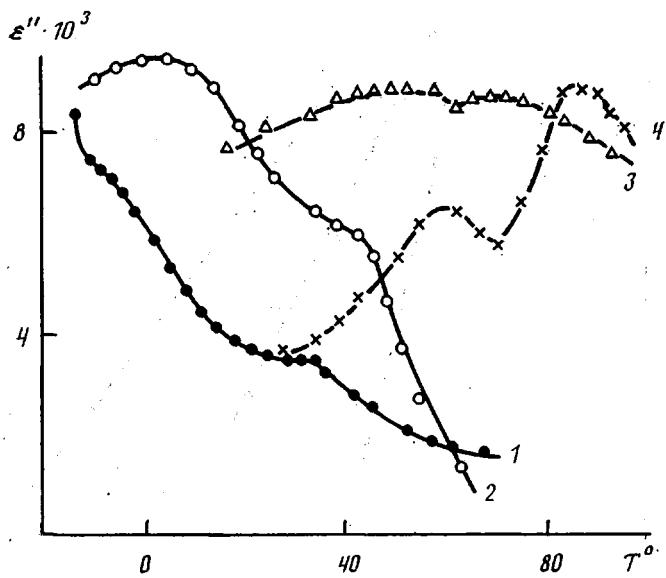


Рис. 1. Зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры в 3,5%-ных растворах ПМА-16 в толуоле. Частота 0,5 (1), 4 (2), 19 (3) и 67 МГц (4)

Изучение фактора диэлектрических потерь ϵ'' и диэлектрической проницаемости ϵ' в растворах ПМА-16 в толуоле проводили в диапазоне частот 10^5 – 10^8 Гц в интервале температур 0–100°. Измерение ϵ' и ϵ'' выполняли при частотах 10^5 – 10^6 Гц на куметре типа Е-4-7 в ячейке, описанной в работе [5], в диапазоне частот 10^7 – 10^8 Гц на установке [6]. Концентрацию раствора изменяли от 2 до 7%.

На рис. 1 приведена зависимость фактора диэлектрических потерь от температуры в растворах ПМА-16 в толуоле (концентрация 3,5%). Как видно из представленных данных, наиболее четкая картина релаксационного поведения для раствора ПМА-16 в толуоле наблюдается в области высоких частот – 19 и 67 МГц (рис. 1, кривые 3, 4). Измерения на меньших частотах смещены в область более низких температур, где изучение осложняется процессом гелеобразования ($t_r \sim -20^\circ$). Однако совокупность результатов исследования релаксации дипольной поляризации во всем частотно-температурном интервале показывает, что в растворах ПМА-16 в толуоле наблюдается два процесса релаксации дипольной поляризации. Анализ этих процессов может быть проведен из зависимости времени релаксации от температуры для обоих процессов (рис. 2, кривые 1 и 2). Здесь же приведена аналогичная зависимость для первого гомолога ряда полиалкилметакрилатов ПМА-1 в растворах в толуоле (рис. 2, кривая 3), для которого исследование в широкой температурно-частотной области установило наличие только одного процесса релаксации дипольной поляризации. В табл. 1 приведены значения τ и U диэлектрических релаксационных процессов в растворах ПМА-1 и ПМА-16 в толуоле.

Таблица 1

Параметры процессов I и II релаксации дипольной поляризации в растворах ПМА- n

Полимер	τ_{20° , нс	U , кДж/моль
ПМА-1		
ПМА-16	4,5	25,2
I	630	85
II	20	31

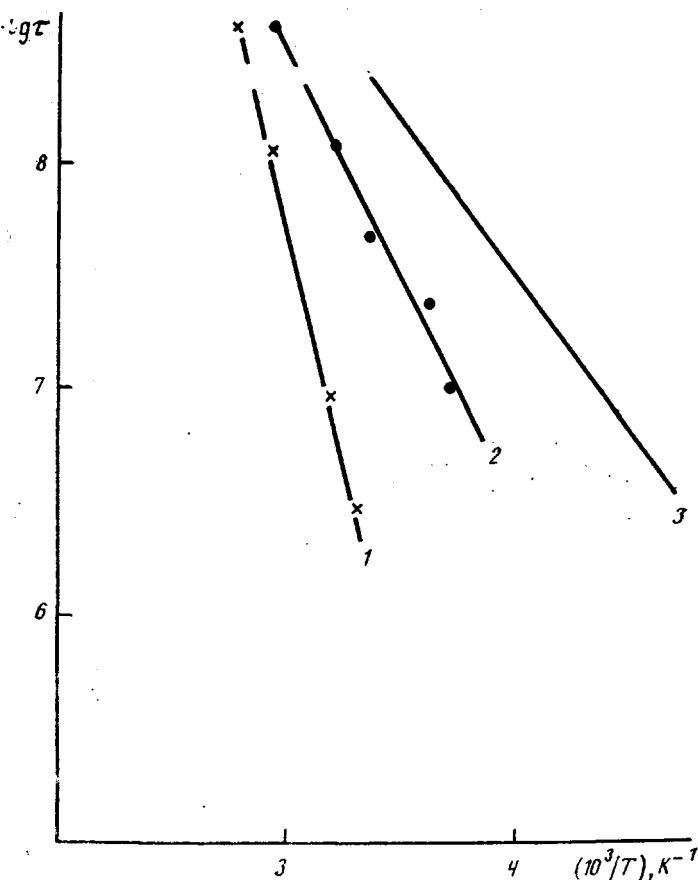


Рис. 2. Зависимость времени релаксации τ от обратной температуры в растворах в толуоле. 1, 2 – ПМА-16, 3 – ПМА-1

Из анализа данных рис. 1 и 2 и табл. 1 видно, что в полимерах ПМА-1 и ПМА-16 при наличии одной и той же диэлектрически активной сложно-эфирной полярной группы наблюдается принципиально различное релаксационное поведение: для ПМА-1 имеет место один, а для ПМА-16 – два процесса релаксации дипольной поляризации. Это свидетельствует о появлении специфического механизма подвижности в гребнеобразных аналогах ряда полиалкилметакрилатов, который отсутствует в первых гомологах. В связи с этим возникает вопрос, при какой длине алкильного радикала появляется тенденция к изменению характера молекулярной подвижности в гребнеобразных полимерах. Ранее нами было проведено исследование релаксации дипольной поляризации в растворах ПМА- n с $n=1, 4, 8, 10, 16$ и 22 [4, 7, 8]. Результаты этих исследований показывают, что для первых гомологов ряда ПМА- n , начиная с $n=1$ и включая $n=8$, был обнаружен только один диэлектрический релаксационный процесс. В то же время при исследовании релаксации дипольной поляризации в ПМА-10 в области более высоких частот и температур удалось наблюдать определенную асимметрию в зависимости ϵ'' от температуры, которая свидетельствует о появлении второго релаксационного процесса с большими временами релаксации в области высоких температур. На рис. 3 приведены зависимости ϵ'' от температуры для ПМА-1, ПМА-10 и ПМА-16. Видно наличие одного диэлектрического релаксационного процесса в ПМА-1, двух четких процессов в ПМА-16 и появление определенной тенденции к возникновению второго процесса в ПМА-10. Это позволяет утверждать, что возникновение нового специфического для гребнеобразных полимеров механизма молекулярной подвижности происходит в гомологах ПМА- n , начиная с $n \sim 10$.

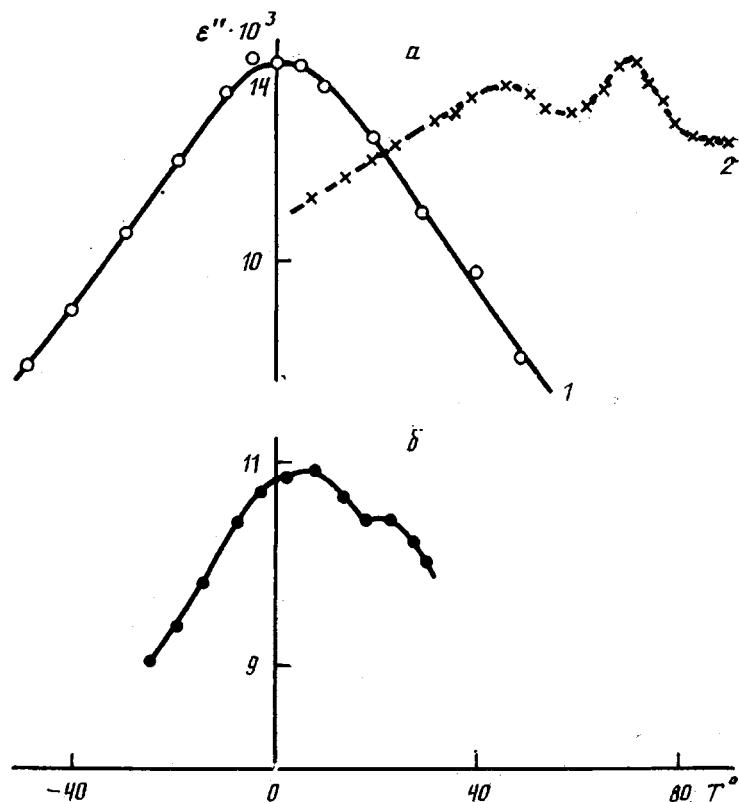


Рис. 3. Зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры в растворах в толуоле. а: 1 – ПМА-1, концентрация 3%; 2 – ПМА-16, концентрация 6%, $f=19$ МГц; б: ПМА-10, концентрация 3%, $f=7$ МГц

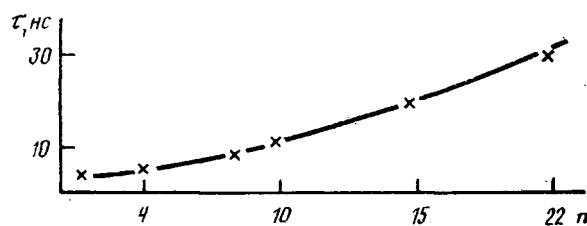


Рис. 4. Зависимость времени релаксации τ от длины боковой цепи для гомологов ряда ПМА- n при 20°

Как отмечено выше, проведенное ранее исследование релаксации дипольной поляризации в растворах модельных гребнеобразных полимеров с водородными связями показало, что наличие внутримолекулярной структуры приводит к дополнительным релаксационным процессам. В связи с этим можно предположить, что появление второго диэлектрического релаксационного процесса в растворах полимеров ПМА- n при удлинении боковой цепи является непосредственным свидетельством частичной внутримолекулярной агрегации алкильных цепей, начиная с $n \sim 10$.

Анализируя совокупность всех полученных данных по исследованию релаксации дипольной поляризации в растворах типа ПМА- n , можно высказать определенные представления о механизме подвижности в гребнеобразных полимерах с различной длиной боковых цепей.

На рис. 4 приведена зависимость времени релаксации дипольной поляризации (20°) от длины боковой цепи для гомологов ряда ПМА- n . Из зависимости видно, что τ зависит от размеров боковой цепи. Существенно отметить то обстоятельство, что в эту зависимость укладываются данные для

гомологов ПМА-*n* с короткими боковыми цепями (*n*=1–8), у которых наблюдается один диэлектрический процесс, и данные для процесса с меньшими временами релаксации в полимерах ПМА-10 и ПМА-16, характеризующихся двумя релаксационными процессами. Это свидетельствует о том, что существует общий механизм подвижности для гребнеобразных полимеров с короткими и длинными боковыми цепями. Параметры процесса определяются длиной боковой цепи.

Согласно существующим теоретическим представлениям, поликарбоксилаты с полярной сложноэфирной группой около основной цепи относятся к классу полимеров, диэлектрическое релаксационное поведение которых определяется условиями внутреннего вращения в главной и боковых цепях [9].

Наблюдаемое увеличение τ при нагружении сложноэфирной группы алкильным радикалом может быть связано с изменением жесткости основной цепи. Увеличение жесткости по мере удлинения бокового радикала фиксировалось ранее [2] при исследовании конформационных свойств полимеров ПМА-*n*, где было показано, что сегмент Куна изменяется от 7 до 19 звеньев при переходе от ПМА-1 к ПМА-16.

Таким образом, один из механизмов подвижности, который реализуется в гребнеобразных поликарбоксилатах, независимо от длины боковой цепи по своим параметрам является локальным и определяется условиями внутреннего вращения и жесткостью основной цепи. Появление второго процесса релаксации дипольной поляризации в гомологах ПМА-*n* при $n \geq 10$ (с большими τ) обусловлено частичной агрегацией алкильных боковых цепей. При этом подвижность сложноэфирных групп в боковых цепях, входящих в агрегаты, становится меньше. Это проявляется в возрастании τ до 630 нс и U до 85 кДж/моль по сравнению с соответствующими величинами $\tau=20$ нс и $U=31$ кДж/моль для сложноэфирных групп в неагрегированных боковых цепях (табл. 1). Большие значения τ и U второго релаксационного процесса, наблюдавшегося только в высших гомологах ряда ПМА-*n*, свидетельствуют о кооперативном характере данного процесса. В связи с этим интересно сопоставить параметры кооперативных процессов, происходящих в растворах гребнеобразных полимеров, агрегация боковых цепей которых определяется молекулярным взаимодействием различной природы. В табл. 2 приведены времена релаксации и энергии активации кооперативных процессов для трех полимеров различной структуры: полигексадецилметакрилата (ПМА-16), в котором кооперативный процесс отражает подвижность полярной группы в агрегированном состоянии, образованном в результате дисперсионного взаимодействия алкильных радикалов; полиоктадецилакриламида (ПАА-18), для которого характерна внутримолекулярная упорядоченность за счет водородных связей [1] и циандифенилового эфира поли- ω -2-метилпропеноилоксиундекиловой кислоты с циандифенильными мезогенными группами в боковых цепях (ЦБ-11ПМ) [10].

Видно, что для всех полимеров кооперативный процесс характеризуется примерно одной и той же энергией активации. Однако времена релаксации процесса зависят от природы молекулярного взаимодействия. Наименьшее значение τ характеризует подвижность в агрегатах с дисперсионным взаимодействием (ПМА-16). В то же время в полимере с водородной связью (ПАА-18) и с мезогенными группами в боковых цепях (ЦБ-11ПМ)

Таблица 2

Параметры кооперативного процесса в некоторых гребнеобразных полимерах при 20°

Полимер	τ , с	U , кДж/моль
ПМА-16	$6,3 \cdot 10^{-7}$	85
ПАА-18	$4 \cdot 10^{-6}$	~95
ЦБ-11ПМ	$8 \cdot 10^{-6}$	92

11ПМ) эта величина примерно на 1 порядок больше, чем в полиалкилметакрилатах.

Таким образом, приведенные результаты исследования релаксации дипольной поляризации в растворах гребнеобразных полимеров показывают, что механизм подвижности в этих системах связан с внутримолекулярной упорядоченностью и структурообразованием. В полимерах, в которых не происходит структурообразования на молекулярном уровне, наблюдается только локальный механизм подвижности. В том случае, когда внутри макромолекулярного клубка происходит частичная агрегация боковых цепей, наряду с обычными для гибкоцепных полимеров процессами, протекающими по локальному механизму, наблюдаются кооперативные процессы, отражающие подвижность полярных групп, ограниченную в результате агрегации боковых цепей. Это свидетельствует о том, что структурообразование на молекулярном уровне в гребнеобразных полимерах приводит не только к количественным изменениям параметров молекулярной подвижности (τ и U), но и к появлению качественно нового релаксационного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 861.
2. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 1. С. 132.
3. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Моисеенко В. М., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 586.
4. Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 3.
5. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Миловская Е. Б., Замойская Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 783.
6. Лобанов А. М., Платонов М. П. // Завод. лаб. 1966. Т. 32. № 4. С. 488.
7. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Платэ Н. А., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2106.
8. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1380.
9. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. С. 153.
10. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Костромин С. Г., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 673.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
03.12.90

T. I. Borisova, L. L. Burshtein, V. P. Malinovskaya, V. P. Shibaev

INTRAMOLECULAR ORDERING AND MOBILITY MECHANISM IN SOLUTIONS OF COMB-SHAPED POLYALKYL METHACRYLATES

Summary

Molecular mobility in solutions of polyhexadecyl methacrylate (PMA-16) in toluene has been studied by the dipole polarization relaxation method. The data on molecular mobility in polymers of the PMA- n type ($n=1, 4, 8, 10, 16$ and 22) are analysed. The partial aggregation of side chains for $n>10$ is shown to result in appearance of the new relaxational process.