

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СОПОЛИМЕРОВ
n-ХЛОРСТИРОЛА С ИЗОПРЕНОМ И *n*-ХЛОРСТИРОЛА СО СТИРОЛОМ**

Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн

Введение

Настоящая работа является продолжением исследования молекулярного взаимодействия в полимерах методом эффективных дипольных моментов. Ранее этим методом пользовались при исследовании полимеров гомологического ряда эфиров метакриловой кислоты [1, 2], метилакрилата, *n*-хлорстирола [2] и некоторых совместных полимеров.

Вкратце следует остановиться на методе измерения и расчета эффективного дипольного момента в полимерах. Под эффективным дипольным моментом мы понимаем некоторую статистическую величину, которая зависит как от величины дипольного момента μ_0 , характеризующего стереохимическое строение мономерного звена в полимере, так и от молекулярного взаимодействия, имеющего место в молекулярных конденсированных системах, т. е.

$$\mu_{\text{эфф}}^2 = \mu_0^2 ag = \mu^2 g, \quad (1)$$

где a — множитель, который может быть примерно оценен при рассмотрении соответствующей модели, и g — параметр корреляции, характеризующий взаимодействие ближнего порядка. μ_0 оценивается из измерений дипольного момента в разбавленных растворах близкого по строению низкомолекулярного соединения. На основании экспериментальных данных можно определить $\mu_{\text{эфф}}^2$. Зная величину μ_0 , можно оценивать параметр корреляции — g .

Как было показано ранее [1], изучение совместных полимеров открывает большие возможности при исследовании молекулярного взаимодействия в полимерах, так как при различных концентрациях полярной составляющей в совместном полимере изменяется строение цепи полимера.

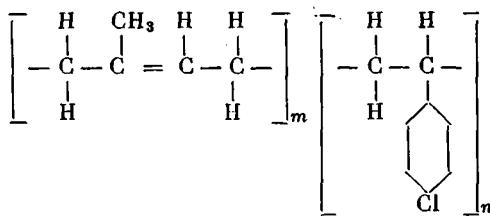
На примере исследования совместных полимеров метилметакрилата со стиролом в растворе и в высокоеэластическом состоянии было показано, что с изменением процентного содержания полярной составляющей в совместном полимере меняется величина эффективного дипольного момента. Это связано с изменением внутримолекулярного взаимодействия в макромолекуле сополимера [1, 3].

Для системы метилметакрилата со стиролом были получены следующие данные. Корреляционный параметр g менялся от величины, характеризующей полимер, до корреляционного параметра g мономера при бесконечном разбавлении в неполярном растворителе (т. е. $g = 1$). Полученный результат интерпретировался следующим образом: совместный полимер представляет собой систему со статистическим распределением мономерных звеньев. При малых концентрациях полярной составляющей полярные группы удалены друг от друга, поэтому взаимодействие между ними

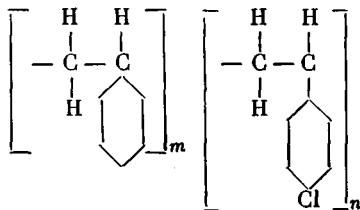
практически отсутствует, как и в растворах мономера при малых концентрациях. При больших концентрациях мы имеем те же условия, что и в полярном полимере. Полученные данные позволили предположить, что методом эффективных дипольных моментов можно исследовать строение макромолекулы сополимера.

В данной работе рассматриваются совместные полимеры двух типов: *n*-хлорстирол со стиролом и *n*-хлорстирол с изопреном. Сопоставление именно этих систем очень интересно с той точки зрения, что полярная составляющая в обоих совместных полимерах одна и та же, т. е. дипольный момент, характеризующий стереохимическое строение мономерного звена полярного мономера μ_0 , один и тот же. В то же время макромолекулы имеют совсем различную структуру за счет различных неполярных компонентов, и поэтому можно ожидать различия и в величинах эффективного дипольного момента, характеризующего молекулярное взаимодействие.

Структурные формулы рассмотренных соединений имеют вид:



n-хлорстирол с изопреном,



n-хлорстирол со стиролом.

Сопоставление этих формул показывает резкое различие в строении совместных полимеров. Прежде всего, при одной и той же молярной концентрации составляющих — расстояние между полярными группами будет различным, причем в первом случае больше, чем во втором. Это обстоятельство должно отразиться на величине эффективного дипольного момента и параметра кореляции.

Экспериментальные данные

В работе было рассмотрено 8 концентраций совместных полимеров: совместные полимеры *n*-хлорстирола со стиролом (молярные концентрации X_{2n} -хлорстирола были 0,103; 0,168; 0,313; 0,605), совместные полимеры *n*-хлорстирола с изопреном (X_2 соответствовала значениям 0,516; 0,607; 0,607; 0,810; 0,900).

Совместные полимеры *n*-хлорстирола с изопреном были получены посредством радикальной полимеризации. Инициатором служила перекись бензоила (0,1%). Глубина полимеризации составляла в среднем — 20% и проводилась 30 час. при 100°.

Совместные полимеры переосаждали из бензольных растворов метиловым спиртом с добавлением неозона Δ (0,5—1%), чтобы предотвратить

окисление во время сушки. Для измерения диэлектрической проницаемости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ отливали пленки, которые для сополимеров со стиролом изготавливали из бензольных растворов на металлических пластинках, а для сополимеров с изопреном — на ртути. Толщина пленок в среднем составляла 100 микрон. Максимальная температура сушки совместных полимеров со стиролом достигала 130°, а в случае совместных полимеров с изопреном она понижалась в соответствии с понижением температуры стеклования (T_c).

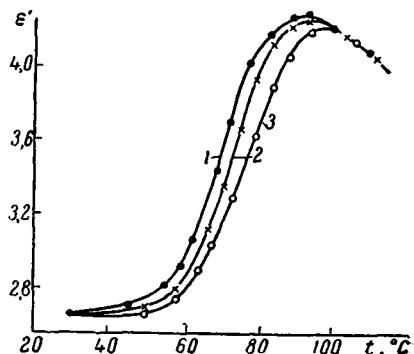


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для совместного полимера *n*-хлорстирола с изопреном ($X_2 = 0,607$)
1 — $f = 400$, 2 — 1000, 3 — 2500 Гц

Из дилатометрических измерений совместных полимеров *n*-хлорстирола с изопреном были получены следующие значения T_c (табл. 1)

Таблица 1

Зависимость температуры стеклования сополимеров от концентрации *n*-хлорстирола (X_2)

X_2	0,516	0,607	0,810	0,900
$T_c, ^\circ\text{C}$	19	32	61	90

Для расчета эффективного дипольного момента определяли равновесное значение диэлектрической проницаемости ϵ_0 . Методика в этом случае была аналогична использованной ранее [2], т. е. снимался температурный ход ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ на трех частотах. После прохождения релаксационной области наблюдается независимость от частоты и линейное изменение ϵ' с температурой. В этих условиях значение ϵ' соответствует равновесному ϵ_0 . В качестве иллюстрации можно привести полученные зависимости $\epsilon' = \phi(t^\circ)$ для сополимера *n*-хлорстирола с изопреном (рис. 1).

Обсуждение результатов

Расчет дипольных моментов на основании полученных экспериментальных данных проводили по формуле (2)

$$\frac{kT}{4\pi N_A} \left[\frac{(\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1)}{\epsilon_0} \frac{M_1 X_1 + M_2 X_2}{\rho_{12}} - \frac{3(2\epsilon_0 + 1)(n_1^2 - 1)}{2\epsilon_0 + n_1^2} V_1 X_1 - \right. \\ \left. - \frac{3(2\epsilon_0 + 1)(n_2^2 - 1)}{2\epsilon_0 + n_2^2} V_2 X_2 \right] = \mu^2 g X_2, \quad (2)$$

где M — молекулярный вес, n — показатель преломления, V — молярный объем, ρ — плотность. Значки 1, 2 и 12 относятся соответственно к неполярной составляющей, к полярной составляющей и совместному полимеру.

μ — дипольный момент молекулы конденсированной фазы, определяли по формуле Онзагера

$$\mu = \mu_0 \frac{n^2 + 2}{3} \cdot \frac{2\epsilon + 1}{2\epsilon + n^2}. \quad (3)$$

Величину μ_0 в данном случае принимали равной $1,96 D$, что соответствует дипольному моменту *n*-хлортолуола [4]. Данные, необходимые для расчета, приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2

Зависимость ϵ_0 и ρ_{12} от концентрации *n*-хлорстирола для совместных полимеров *n*-хлорстирола со стиролом и изопреном

X_2	ϵ_0	ρ_{12}	$t, ^\circ C$	X_2	ϵ_0	ρ_{12}	$t, ^\circ C$
Со стиролом							
0,103	2,68	1,013	160	0,516	4,10	1,074	95
0,168	2,77	1,028	160	0,607	4,12	1,081	110
0,313	3,03	1,045	160	0,810	3,98	1,099	145
0,605	3,43	1,096	160	0,900	3,88	1,145	155
С изопреном							

Значения эффективных дипольных моментов и параметров корреляции представлены в табл. 3.

Таблица 3

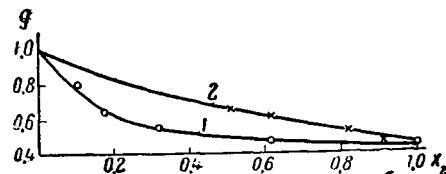
Зависимость эффективного дипольного момента и g от концентрации *n*-хлорстирола

<i>n</i> -Хлорстирол со стиролом			<i>n</i> -Хлорстирол с изопреном		
X_2	$\mu_{\text{эфф}} D$	g	X_2	$\mu_{\text{эфф}} D$	g
0,103	2,08	0,81	0,516	2,04	0,65
0,168	1,91	0,65	0,607	1,94	0,60
0,313	1,85	0,59	0,810	1,82	0,53
0,605	1,71	0,49	0,900	1,67	0,45
1,00	1,61	0,45			

На графике (рис. 2) приведены полученные зависимости параметра корреляции g от концентрации для исследованных совместных полимеров.

Как и в случае сополимеров метилметакрилата со стиролом, получены зависимости, характеризующие постепенный переход от систем, в которых взаимодействие между полярными группами отсутствует ($g = 1$),

Рис. 2. Зависимость параметра корреляции от концентрации X_2 :
1 — *n*-хлорстирол со стиролом, 2 — то же с изопреном



к полярным полимерам, т. е. к системам, где нельзя исключить взаимодействие между полярными группами одной и той же цепи.

В то же время, из анализа полученных зависимостей видно, что отличие в строении сополимеров нашло свое отражение на величине корреляционного параметра, характеризующего молекулярное взаимодействие в полимере.

На основании строения рассмотренных полимеров уменьшение молекулярного взаимодействия между полярными группами в совместном полимере *n*-хлорстирола с изопреном может быть объяснено увеличением расстояния между полярными группами за счет большего числа углеродных атомов в молекуле изопрена.

О связи эффективного дипольного момента и времени дипольно-эластической релаксации полимеров

Исследование эффективных дипольных моментов сополимеров показало, что величина $\mu_{\text{эфф}}$ и параметра корреляции g зависят от молекулярного взаимодействия в полимерах. При этом, на основании изучения дипольных моментов полимеров в растворе и в высокоэластическом со-

стоянии было установлено [2], что величина $\mu_{\text{эфф}}$ определяется внутримолекулярным взаимодействием в одной и той же полимерной цепи.

С другой стороны, время релаксации в этом состоянии зависит от молекулярного взаимодействия в полимерах. Поэтому естественно предположить, что существует зависимость между временем релаксации и $\mu_{\text{эфф}}$ или параметром g высокоэластического состояния. Так как время релаксации определяется как внутримолекулярным, так и межмолекулярным взаимодействием в полимерах, а эффективный дипольный момент зависит в первую очередь от внутримолекулярного взаимодействия, то для установления связи между этими величинами следует остановиться на изучении таких систем, где можно изменять строение цепи полимера и внутримолекулярное взаимодействие.

Рис. 3. Зависимость t°_{max} от концентрации X_2 :

1 — *n*-хлорстирол со стиролом,
2 — то же с изопреном

Как уже указывалось выше, в качестве таких систем можно рассмотреть совместные полимеры полярного мономера с неполярными, где при изменении концентрации составляющих меняется электростатическое взаимодействие полярных групп одной и той же цепи.

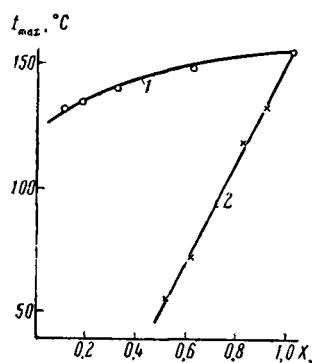
Представленные на рис. 2 зависимости корреляционного параметра g от концентрации для совместных полимеров *n*-хлорстирола со стиролом и *n*-хлорстирола с изопреном отражают изменение молекулярного взаимодействия, связанного с различием в строении цепи.

В то же время это изменение в строении цепи и молекулярном взаимодействии находит свое отражение на зависимости времени релаксации высокоэластического состояния. С увеличением концентрации полярного мономера в цепи сополимера время релаксации увеличивается, что связано с увеличением взаимодействия между полярными группами.

На рис. 3 как характеристика времени релаксации представлена зависимость температуры, при которой наблюдается максимум тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ на частоте $f = 1000 \text{ Гц}$ дипольноэластической релаксации.

Из зависимостей g и t°_{max} , представленных на рис. 2 и 3 для исследованных совместных полимеров, видно, что при одной и той же молярной концентрации полярного мономера в случае *n*-хлорстирола с изопреном время релаксации меньше, чем для *n*-хлорстирола со стиролом, а параметр корреляции соответственно выше.

Увеличение корреляционного параметра (т. е. уменьшение молекулярного взаимодействия) в сополимерах с изопреном, на основании строения, может быть объяснено увеличением расстояния между полярными группами. Это обстоятельство находит свое отражение и на вели-



чине времени релаксации, которое резко падает по сравнению со временем релаксации совместного полимера *n*-хлорстирола со стиролом.

Полученные данные свидетельствуют о том, что между временем релаксации и эффективным дипольным моментом имеется определенная связь, обусловленная тем, что обе величины зависят от молекулярного взаимодействия в полимерах.

Выводы

1. Исследовалась диэлектрическая поляризация совместных полимеров *n*-хлорстирола с изопреном и *n*-хлорстирола со стиролом.

2. Установлено, что параметр корреляции, определяющей молекулярное взаимодействие, изменяется до $g = 1$, что характеризует мономер при бесконечном разбавлении в неполярном растворителе, до величины параметра корреляции поли-*n*-хлорстирола.

3. Параметр корреляции в совместных полимерах *n*-хлорстирола со стиролом меньше, чем в случае *n*-хлорстирола с изопреном, что свидетельствует об уменьшении молекулярного взаимодействия в системе *n*-хлорстирол — изопрен.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 IX 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Ж. техн. физ., 27, 692, 1957.
2. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Ж. техн. физ., 29, 192, 1959.
3. Л. Л. Бурштейн, Диссертация, Институт высокомол. соед. АН СССР, 1957.
4. L. G. Wesson, Tables of electric dipole moments, 1948, p. 35.

A STUDY OF THE DIPOLE POLARIZATION OF *p*-CHLOROSTYRENE-ISOPRENE AND *p*-CHLOROSTYRENE-STYRENE COPOLYMERS

G. P. Mikhailov, L. L. Burshtein

S u m m a r y

In the report a study has been made of molecular interaction of *p*-chlorostyrene-styrene and of *p*-chlorostyrene-isoprene copolymers by means of the dielectric polarization method.

Based on the relation found between the correlation parameters and the concentration an attempt has been made to establish a connection between the effective dipole moment and the time dipole-elastic relaxation.