

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОЛИ-*n*-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА

III. О ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ ПОЛИМЕРА
ПУТЕМ ИЗУЧЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ И ПОЛЯРИЗАЦИИ

Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов

В предыдущих сообщениях были рассмотрены условия получения стереорегулярных образцов поли-*n*-бутилметакрилата [1] (ПБМА) и описаны некоторые их оптические свойства [2]. В настоящем сообщении излагаются результаты исследования диэлектрических потерь и поляризации тех же образцов ПБМА. Обозначения образцов в зависимости от способа их получения сохранены те же, что и в предыдущих статьях [1, 2].

Методика приготовления образцов и техника измерений

Диэлектрические измерения были проведены на аморфных образцах ПБМА различного стереостроения, высаженных из бензольного раствора метиловым спиртом. Сушку вели при температуре 40° и давлении 10^{-2} мм рт. ст. до тех пор, пока вес образца не достигал постоянного значения.

Для исследования температурно-частотных зависимостей диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') образцов ПБМА в блоке прессованием были изготовлены пленки толщиной 100—150 μ с электродами из алюминиевой фольги.

Значение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре было рассчитано по емкости и геометрическим размерам плоского конденсатора, состоящего из пластины исследуемого диэлектрика толщиной 300—400 μ с припрессованными к ней алюминиевыми электродами диаметром 20 м.м. Разброс расстояний между электродами плоского конденсатора в пределах площида электрода не превышал 5%. Значение диэлектрической проницаемости исследуемого диэлектрика при температуре 20°, которое было определено на 15 различных плоских конденсаторах, воспроизводится с точностью до 5%. Измерения $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' образцов ПБМА проводили в диапазоне частот 20 $\text{гц} \leftrightarrow 150 \text{ кгц}$ при температурах от —60 до 100°. Применяемая аппаратура была описана нами ранее [3].

Измерение дипольных моментов ПБМА было проведено в растворах в бензоле при 20°. Концентрацию полимера в растворе изменяли от 0,5% до 5%. Определение диэлектрической проницаемости растворов было проведено в цилиндрическом конденсаторе на мосте для измерения емкости и диэлектрических потерь типа МЛЕ-1. Плотность растворов полимеров определяли в капиллярном пикнометре.

Диэлектрические потери и проницаемость каталитического ПБМА

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ при 20 гц для образцов ПБМА, полученных в различных условиях. Для полимеров, изготовленных каталитическим методом в среде толуола, гексана или диэтилового эфира, наблюдается зависимость $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$, обозначенная цифрой 2. Каталитическая полимеризация бутилметакрилата в среде тетрагидрофурана и жидкого аммиака дает полимеры, для которых получены кривые 5 и 3 соответственно. (Обозначение кривых совпадает с нумерацией образцов, введенной в сообщении I [1].) На этом же рисунке для сравнения изображена аналогичная зависимость для ПБМА, полимеризованного радикальным способом [4] (кривая 1).

Условия проведения полимеризации образцов 5 и 3 способствуют получению полимера с преобладающей синдиотактической структурой. На примере полиметилметакрилата — первого представителя того же ряда полиалкилметакрилатов, было установлено, что некоторые свой-

ства синдиотактического полимера весьма близки атактическому образцу. Так, например, оказываются сходными ИК-спектры этих полимеров [5, 6]; температурно-частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ синдиотактического и атактического полиметилметакрилата почти полностью совпадают [7]. Как видно из рис. 1, для образцов ПБМА, в которых предполагается синдиотактическая структура (кривые 3 и 5), зависимости $\operatorname{tg} \delta = \phi(t)$

также незначительно отличаются от аналогичной кривой атактического образца (кривая 1). Сходными оказываются не только форма кривой $\operatorname{tg} \delta = \phi(t^\circ)$ и абсолютные значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, но и температурный коэффициент частоты f_m , при которой эта функция проходит через максимум при данной температуре. Последнее наглядно представлено на рис. 2, где изображена зависимость $\lg f_m = \phi(1/T)$ для радикального (1) и синдиотактического (5) образцов ПБМА. Наклон прямой $\lg f_m = \phi(1/T)$, который определяет температурный коэффициент частоты f_m , или, как принято его называть, кажущаяся энергия активации данного релаксационного процесса, составляет 38 ккал/моль для атактического образца и 35 ккал/моль для синдиотактического.

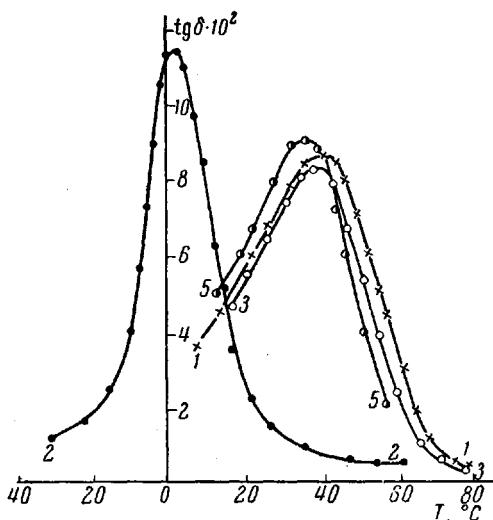
Рис. 1. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ образцов полибутилметакрилата разной стереорегулярности при 20 гц:

1 — атактический ПБМА; 2 — изотактический ПБМА; 3 и 5 — синдиотактический ПБМА

Экстраполяция прямой $\lg f_m = \phi(1/T)$ к значению $f_m = 1$ гц позволяет судить о температуре стеклования T_c данного полимера. Для атактического ПБМА (1) $T_c = 28^\circ$, для синдиотактического ПБМА (5) — $T_c = 21^\circ$. Соотношение температур стеклования синдиотактического и атактического образцов ПБМА, так же как и незначительное снижение кажущейся энергии активации для синдиотактического образца, свидетельствует о том, что преобладание в цепи синдиотактической структуры влечет за собой увеличение сегментальной подвижности. Иными словами, уменьшается наивероятнейшее τ процесса молекулярной релаксации, с которым связано появление области максимума $\operatorname{tg} \delta$ дипольно-эластических потерь ПБМА. Однако следует учитывать, что τ дипольно-эластического процесса в очень сильной степени зависит от наличия в полимере остатков растворителя. Поэтому различие температур стеклования синдиотактического и атактического ПБМА может быть несколько усилено за счет пластифицирующего влияния низкомолекулярных примесей.

Значительно более резко отличаются зависимости $\operatorname{tg} \delta = \phi(t^\circ)$ атактического образца и ПБМА, где по условиям полимеризации предполагается преимущественная изотактическая структура. Кривая $\operatorname{tg} \delta = \phi(t^\circ)$ в данном случае имеет более острую и симметричную форму, значение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ изотактического ПБМА более чем на 30% превышает соответствующую величину для образца 1, а положение области максимума $\operatorname{tg} \delta$ дипольно-эластических потерь смещается в сторону более низких температур.

Диэлектрическая проницаемость имеет соответствующий ход, и о ее значениях при звуковых частотах в зависимости от температуры можно судить по рис. 3.



Каждующаяся энергия активации дипольно-эластических потерь изотактического ПБМА составляет 29 ккал/моль (рис. 2), т. е. на 10 ккал/моль меньше, чем в случае атактического аналога. Температура стеклования, определенная путем экстраполяции функции $\lg f_m = \phi(1/T)$, для изотактического образца равна -14° .

В диапазоне частот от 20 до $1,5 \cdot 10^5$ Гц во всем интервале температур для всех образцов ПБМА область $\text{tg}\delta_{\max}$ дипольно-радикальных потерь не наблюдается. При аналогичных исследованиях полимеров гомологического ряда эфиров метакриловой кислоты было показано, что для ПБМА атактического строения в данных температурно-частотных координатах области $\text{tg}\delta_{\max}$ дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь почти полностью совмещены [4]. Для их раздельного наблюдения требуются более низкие частоты, чем те, которыми мы располагаем. Вероятно, это остается справедливым для синдиотактического образца ПБМА.

В случае ПБМА изотактической структуры наблюдение потерь дипольно-радикального типа затруднено в еще большей степени.

Вследствие различия величин каждойся энергии активации U , а также значений предэкспоненциальных множителей τ_0 , в выражении для времени релаксации $\tau = \tau_0 e^{U/RT}$ (R — универсальная газовая константа, T — абсолютная температура), наивероятнейшее время релаксации дипольно-эластического процесса возрастает с температурой значительно быстрее, чем аналогичная величина дипольно-радикальных потерь. Поэтому при некоторой «критической» температуре τ обоих процессов становятся сравнимыми, т. е. подвижность сегментов главной цепи оказывается такой же, как и подвижность кинетической единицы, образуемой боковым радикалом [8, 9]. При этом два релаксационных процесса сливаются в один, который определяется движением некоторого кинетического сегмента макромолекулы.

Для изотактического ПБМА, имеющего сравнительно низкую температуру стеклования, характерны относительно короткие времена релаксации сегментального движения главной цепи. В то же время движение кинетических единиц дипольно-радикального типа оказывается затрудненным вследствие стерического влияния метильной группы в α -положении. Поэтому можно предположить, что использованным нами частотам электрического поля соответствует объединенный релаксационный процесс, а температура наблюдаемого максимума $\text{tg}\delta$ превышает «критическую», о которой говорилось выше. Таким образом, для изотактического ПБМА по сравнению с атактическим и синдиотактическим образцами наблюдается резкое увеличение подвижности сегментов макроподразделений. Оно проявляется в уменьшении наивероятнейшего времени релаксации (сдвиг области $\text{tg}\delta_{\max}$ к низким температурам), в снижении активационных величин соответствующего релаксационного процесса и в некотором увеличении значения $\text{tg}\delta_{\max}$.

Плотность ПБМА, определенная путем гидростатического взвешивания, при переходе от одного вида стереостроения к другому существенно-

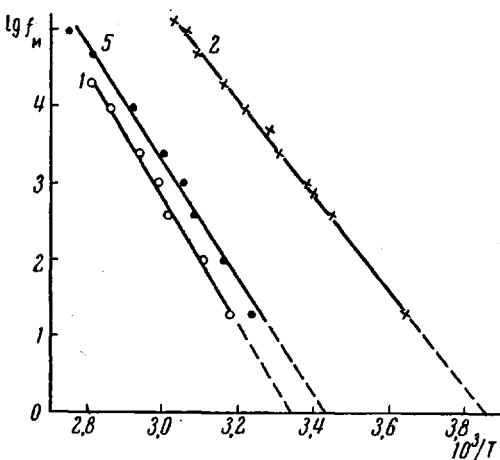


Рис. 2. Зависимость $\lg f_m = \phi(1/T)$ для образцов ПБМА разной стереорегулярности:
1 — атактический ПБМА; 2 — изотактический ПБМА;
5 — синдиотактический ПБМА

не меняется ($\rho = 1,06 \div 1,07 \text{ г/см}^3$). Следовательно, заметного разрыхления структуры, т. е. увеличения средних межмолекулярных расстояний, не происходит. Можно предположить, что увеличение подвижности сегментов в цепях изотактического строения происходит за счет ослабления внутримолекулярной корреляции полярных групп. Подтверждение

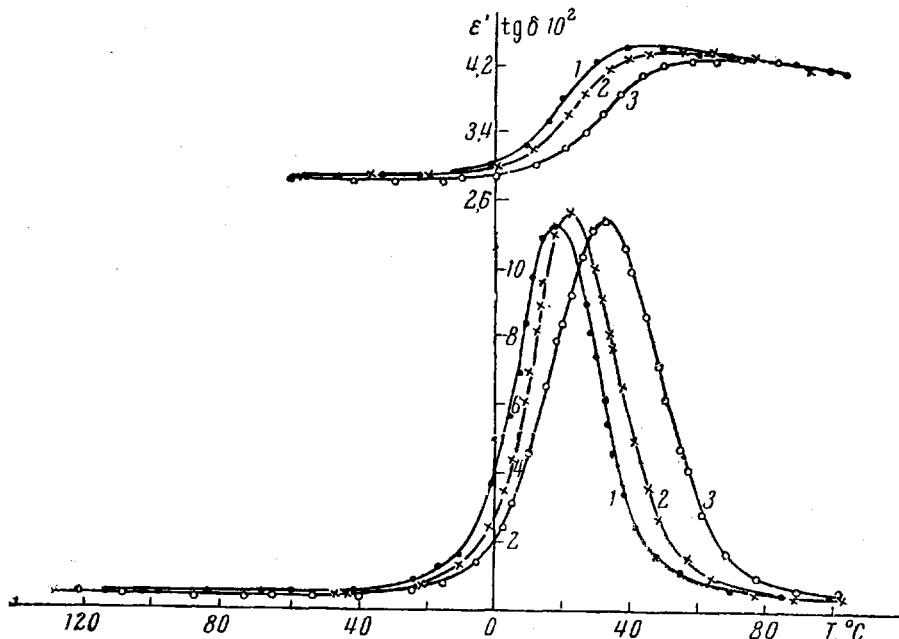


Рис. 3. Температурные зависимости $\tg \delta$ и ϵ' изотактического ПБМА:
1 — 400 ϵ_u ; 2 — 1000 ϵ_u ; 3 — 5000 ϵ_u

этого следует искать при сравнении величин эффективных дипольных моментов, рассчитанных на мономерное звено (или путем сравнения корреляционного фактора g , который определяет степень влияния соседних диполей [10]).

Дипольные моменты катализитического ПБМА в растворе

Как было показано ранее, исследование внутримолекулярного взаимодействия в полимерах может быть проведено путем изучения эффективных дипольных моментов в растворе, где исключается взаимодействие между отдельными макромолекулами полимера [10].

Эффективный дипольный момент, рассчитанный на мономерное звено макромолекулы полимера, характеризует внутримолекулярное взаимодействие между ее полярными звеньями, которое приводит к корреляции полярных групп. $\mu_{\text{эфф}}^2 = a\mu_0^2 g$, где μ_0 — дипольный момент изолированного мономерного звена; a — множитель, связанный с взаимодействием дальнего порядка; g — параметр корреляции, характеризующий внутримолекулярное взаимодействие ближнего порядка.

Величина эффективного дипольного момента может быть рассчитана по экспериментальным данным, полученным при изучении зависимостей диэлектрической проницаемости и плотности растворов от концентрации. Расчет проводится по формуле Букингейма, приведенной к бесконечному разбавлению [11].

Изучение дипольных моментов в растворе катализитического полибутилметакрилата было проведено на тех же образцах, что и в случае исследования диэлектрических потерь в блочном состоянии.

На рис. 4 и в табл. 1 приведены результаты исследования диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов некоторых образцов катализитического полибутилметакрилата, в которых предполагается изотактическая и синдиотактическая структура. Здесь же даны результаты для атактического полибутилметакрилата. Из рис. 4 видно, что зависимость удельного объема от концентрации является идентичной для всех образцов, в то время как для изотактического полибутилметакрилата наблюдается некоторое отличие в зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации.

На основании полученных экспериментальных данных был проведен расчет эффективных дипольных моментов для катализитического полибутилметакрилата.

Дипольные моменты катализитического ПБМА в растворе при 20° таковы:

Полимер	$\mu_0 V g, D$
ПБМА изотактический	1,52
ПБМА синдиотактический	1,45

Таким образом, на основании расчета эффективного дипольного момента видно, что в случае изотактического полимера дипольный момент немного больше, чем в случае синдиотактического ПБМА. Так как в данном случае величина дипольного момента μ_0 одна и та же, то отличие в эффективном дипольном моменте связано с разной величиной корреляционного параметра g в рассматриваемых образцах. Более высокое значение эффективного дипольного момента в случае изотактического ПБМА можно рассматривать как уменьшение внутримолекулярной корреляции диполей в этом полимере.

При исследовании полимеров гомологического ряда метакриловой кислоты было показано, что значения дипольных моментов $\mu_0 V g$, найденные для полимера в растворе при бесконечном разведении и для полимера в высокоэластическом состоянии (по статической диэлектрической проницаемости), оказываются одинаковыми. Это свидетельствует о том, что в полимерах в высокоэластическом состоянии внутримолекулярные взаимодействия также являются преобладающими.

Используя статическое значение диэлектрической проницаемости изотактического ПБМА в блоке (рис. 3) на базе теории Букингейма [11], мы оценили величину дипольного момента $\mu_0 V g$ по формуле:

$$\mu_0 V g = 1,28 \cdot 10^{-20} \sqrt{\frac{MT}{\rho}} \cdot \frac{(2\varepsilon + n^2)(\varepsilon - n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2}.$$

Здесь M — молекулярный вес, T — абсолютная температура, ρ — плотность ПБМА, ε — значение статической диэлектрической проницаемости, n^2 — квадрат оптического показателя преломления. Данные расчета приведены в табл. 2.

Таким образом, $\mu_0 V g$ изотактического ПБМА и в высокоэластическом состоянии и в растворе в пределах точности определения совпадают. Сле-

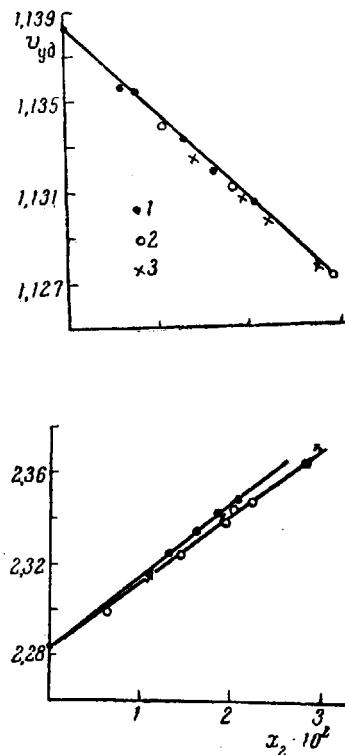


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов полибутилметакрилата в бензole от концентрации:
1 — изотактический; 2 — синдиотактический; 3 — атактический

довательно, в высокоэластическом состоянии в изотактическом ПБМА, так же как и в полимерах этого ряда атактического строения, превалирующим является внутримолекулярное взаимодействие.

Таблица 1

Зависимость диэлектрической проницаемости и удельного объема изотактического, синдиотактического и атактического полибутилметакрилата от концентрации при 20°

Изотактический ПБМА			Синдиотактический ПБМА			Атактический ПБМА		
x_2	ϵ	v	x_2	ϵ	v	x_2	ϵ	v
0,066	2,303	1,1357	0,0112	2,316	1,1340	0,0058	2,300	1,1360
0,079	2,309	1,1355	0,0187	2,342	1,1312	0,0142	2,325	1,1328
0,0135	2,326	1,1334	0,0211	2,349	1,1303	0,0195	2,340	1,1308
0,0163	2,336	1,1320	0,0225	2,351	1,1298	0,0219	2,351	1,1297
0,0191	2,344	1,1312	0,0296	2,375	1,1273	0,0226	2,351	1,1297
0,0210	2,350	1,1306				0,0279	2,367	1,1277

Таблица 2

Дипольный момент изотактического ПБМА, рассчитанный по статической диэлектрической проницаемости

$t, ^\circ C$	$\rho, \text{с} / \text{с} \cdot \text{м}^2$	n^2	ϵ	$\mu_0 \sqrt{g}, D$
95	1,044	2,177	4,12	1,51
100	1,043	2,175	4,06	1,51

Наблюдаемые отличия в ходе зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' от температуры, которые были описаны выше, могут быть отнесены за счет уменьшения внутримолекулярной корреляции дипольных групп при переходе от атактического к изотактическому строению полимера.

Изменения релаксационных свойств ПБМА в зависимости от стереорегулярности структуры аналогичны тем, которые наблюдались ранее для полиметилметакрилата соответствующего строения [7]. Поэтому можно считать, что уменьшение корреляции полярных групп в изотактических полимерах, т. е. повышение подвижности кинетических единиц, наблюдаемое и для дипольно-эластического, и для дипольно-радикального процессов, свойственно полимерам гомологического ряда эфиров метакриловой кислоты (по крайней мере, первым представителям этого ряда). Если считать, что молекулы ПБМА свертываются в спираль аналогично стереорегулярному полиметилметакрилату [13], то, исходя из полученных результатов, можно предположить, что спираль изотактической молекулы является менее жесткой, чем синдиотактической.

В заключение следует отметить, что в данной работе все исследования были проведены на образцах катализитического ПБМА с некоторой степенью микротактичности, которые представляют блок-сополимеры, состоящие из чередующихся участков изотактического и нерегулярного строения. Поэтому естественно ожидать, что отличие в значениях дипольных моментов будет расти по мере увеличения изотактичности строения полимера. Интересным в данном случае является то обстоятельство, что оценка дипольных моментов полимеров различной стереорегулярности может дать некоторые количественные данные о структуре изучаемого полимера. Так как электрическая поляризация образца является величиной аддитивной, то $P_{\text{обр}} = (1 - x_2) P_1 + x_2 P_2$, где $P_{\text{обр}}$ — поляризация полимера данной структуры, рассчитываемая на основании полученных экспериментальных данных; x_2 — концентрация регулярно построенной части полимера; P_1 и P_2 — поляризация нерегулярного и изотактического ПБМА.

Учитывая, что $P \sim \mu_{\text{эфф}}^2 / 3 kT$, можно по величинам эффективных дипольных моментов нерегулярного ПБМА и изотактического ПБМА с малой дефектностью строения определить микротактичность данного полимера.

Выводы

1. Исследование температурно-частотных зависимостей $\tg \delta$ и ϵ' образцов поли-*n*-бутилметакрилата (ПБМА) различного стереостроения показало, что указанные зависимости синдиотактического и атактического образцов совпадают.

2. Для ПБМА изотактической структуры наблюдается уменьшение наивероятнейшего времени релаксации дипольно-эластических потерь и повышение значений $\tg \delta_{\text{макс}}$. Каждующаяся энергия активации этого процесса оказывается более низкой.

3. Дипольные моменты $\mu \sqrt{g}$, наблюдаемые для изотактического ПБМА в растворе и в блоке, имеют более высокие значения, чем аналогичные величины атактического и синдиотактического образцов.

4. Наблюдаемые различия исследованных диэлектрических свойств изотактического и атактического ПБМА обусловлены уменьшением внутримолекулярной корреляции молярных групп в полимере изотактического строения.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
7 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

- З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 835, 1962.
- В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 4, 577, 1962.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитриченко, Ж. техн. физики, 26, 1924, 1956.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физики, 28, 139, 1958.
- А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
- H. Rohl, R. Bacskaia, W. R. Purcell, J. Phys. Chem., 64, 1701, 1960.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 619, 1960.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 1, 574, 1959.
- Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Высокомолек. соед., 3, № 5, 1961.
- Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Ж. техн. физики, 27, 694, 1957.
- Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Успехи физ. наук, 74, 3, 1962.
- Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Ж. техн. физики, 29, 192, 1959.
- J. D. Stroup, R. E. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2341, 1958.

SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDY OF CATALYTIC POLY-*n*-BUTYLMETHACRYLATE III. ON THE POSSIBILITY OF EVALUATING THE STEREOREGULARITY OF THE POLYMER FROM DETERMINATIONS OF THE DIELECTRICAL LOSSES AND POLARIZATION

T. A. Borisova, L. L. Burshtein, G. P. Mikhaylov

S u m m a r y

The temperature-frequency relation of $\tg \delta$ and ϵ' and the dipole moments of poly-*n*-butylmethacrylate of syndiotactic, isotactic and atactic structure has been studied both in bulk and in solution. Measurements were made in the range of 20Hz — 150 kHz at temperatures varying from —60 to 100°. The curves depicting this relation for the isotactic polymer differ from the corresponding curves for the atactic and syndiotactic products. The dipole moments calculated per monomer unit for the polymer in solution and in the high elastic state are higher for the isotactic specimen. The effect of the stereoregularity of the structure on the dielectric properties of poly-*n*-butylmethacrylate is explained by changes in the intramolecular interactions in the polymer.