

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНОГО ЗВЕНА НА ЭФФЕКТИВНЫЙ  
ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ

Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн

В настоящее время имеется ряд работ, в которых показано, что наличие стереорегулярной структуры в полимерах приводит к изменению дипольных моментов, размеров и оптической анизотропии в растворе [1—7].

Большой интерес при исследовании стереорегулярных полимеров представляет изучение влияния строения мономерного звена на те различия, которые имеют место при сопоставлении свойств атактических и регулярных полимеров.

В настоящее время оказывается возможным рассмотреть этот вопрос для четырех представителей эфиров метакриловой кислоты.

Результаты исследования дипольных моментов стереорегулярного полиметилметакрилата, н.полибутилметакрилата и трет.полибутилметакрилата сообщались ранее [1—3]. В данной работе будут изложены результаты исследования дипольных моментов в растворе изотактического и атактического полифенилметакрилатов и показано влияние строения мономерного звена на свойства стереорегулярных полимеров на примере всех изученных полиэфиров метакриловой кислоты.

Методика измерения и экспериментальные результаты

Исследование проводили на полимерах \*, переосажденных из растворов диоксана в метиловый спирт. Сушку переосажденных полимеров проводили при 40° и давлении  $10^{-2}$  мм рт. ст. до постоянного веса. Плотность и показатель преломления как атактического, так и изотактического полимеров примерно совпадали и составляли при 20°  $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$  и  $n_D = 1,57$ . Измерение дипольных моментов было проведено в растворах диоксана, так как изотактически полифенилметакрилат в бензоле не растворяется. Диоксан перед измерениями неоднократно кипятили и перегоняли над KOH для очистки его от перекисей. Методика измерения дипольных моментов сообщалась нами ранее [2].

В табл. 1 приведены экспериментальные результаты, на основании которых были рассчитаны эффективные дипольные моменты в растворе полимеров изотактического и атактического строения.

Эффективные дипольные моменты рассчитывали по формуле Букингейма, приведенной к бесконечному разведению [8].

Эффективные дипольные моменты стереорегулярных полиэфиров метакриловой кислоты в растворе. Как известно, определяемый из экспериментальных данных дипольный момент, приходящийся на одно мономер-

\* Образцы стереорегулярного и атактического полифенилметакрилатов были предоставлены нам из лаборатории А. А. Короткова.

ное звено в полимере  $\mu_{\text{аф}}$ , определяется строением мономерного звена и внутримолекулярным взаимодействием в полимерной цепочке, которое будет влиять на величину корреляционного параметра  $g$ , т. е.  $\mu_{\text{аф}}^2 = \mu^2 g$ . Поэтому изменение в корреляции полярных групп в стереоизомерах и связанное с этим различие во внутримолекулярном взаимодействии и за-

Таблица 1

**Зависимость диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов полифенилметакрилата от концентрации в диоксане при 20°**

Атактический полифенилметакрилат			Изотактический полифенилметакрилат		
$w_2$ , %	$\epsilon$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$w_2$ , %	$\epsilon$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
0,51	2,261	1,0341	0,48	2,266	1,0341
0,99	2,276	1,0349	0,70	2,270	1,0345
1,42	2,286	1,0356	0,81	2,273	1,0347
			1,04	2,274	1,0346
1,55	2,283	1,0358	1,09	2,283	1,0351
1,70	2,290	1,0361	1,58	2,297	1,0359
2,01	2,298	1,0366	1,89	2,303	1,0364

П р и м е ч а н и е.  $w_2$  — весовая концентрация полимера в растворе,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\rho$  — плотность.

торможенности внутреннего вращения в первую очередь должно найти свое отражение на величинах эффективного дипольного момента и корреляционного параметра.

В табл. 2 приведены эффективные дипольные моменты и параметры корреляции для всех исследованных нами стереорегулярных полимеров. Различие в строении исследованных полимеров определялось строением бокового радикала.

Таблица 2

**Эффективные дипольные моменты и параметры корреляции полиэфиров метакриловой кислоты**

Название полимера	$\mu_{\text{аф}}$		$g$		$\frac{g_{\text{атакт.}}}{g_{\text{изот.}}}$
	атактический	изотактический	атактический	изотактический	
Полиметилметакрилат	1,35	1,44	0,58	0,66	0,88
н.Полибутилметакрилат	1,46	1,52	0,60	0,67	0,89
Трет.полибутилметакрилат	1,54	1,73	0,61	0,79	0,77
Полифенилметакрилат	1,70	1,89	—	—	0,80

При переходе от полиметилметакрилата к н.полибутилметакрилату группа  $\text{CH}_3$  заменяется линейным радикалом  $\text{C}_4\text{H}_9$  и далее в трет.полибутилметакрилате и полифенилметакрилате в боковой полярной привеске появляется массивная объемная группа в виде трех  $\text{CH}_3$ -групп для трет.полибутилметакрилата и фенильного радикала в полифенилметакрилате. Из табл. 2 видно, как влияет строение бокового радикала на те различия, которые имеют место при переходе от атактических полимеров к стереорегулярным.

В первую очередь следует отметить, что различие в величинах эффективных дипольных моментов, наблюдаемое для всех исследованных полимеров, наиболее резко проявляется в двух последних полимерах, а именно: в трет.полибутилметакрилате и полифенилметакрилате. В соответствии с этим и наибольшее изменение внутримолекулярной корреляции полярных

групп при переходе от полимера атактического строения к полимеру изотактического строения имеет место в двух данных полимерах. Изменение внутримолекулярной корреляции оценивается из соотношения  $g_{\text{атакт}} / g_{\text{изот.}}$

Очевидно, что данные закономерности при переходе от полимера атактического строения к изотактическому связаны со строением боковой полярной группы. Наличие массивного радикала в трет.полибутилметакрилате и полифенилметакрилате приводит к тому, что образование регулярной структуры изотактического типа возможно лишь при большем пространственном разделении полярных групп, чем это имеет место в случае н.полибутилметакрилата и полиметилметакрилата. Этим можно объяснить увеличение  $\mu_{\text{eff}}$  и корреляционного параметра  $g$ , которое свидетельствует о большем расстоянии между полярными группами по цепочке.

Из результатов, приведенных в табл. 2, можно также проследить, как меняется внутримолекулярная корреляция полярных групп при переходе от одного гомолога к другому в случае полимеров стереорегулярного строения.

Как указывалось ранее, при исследовании дипольных моментов различных представителей эфиров метакриловой кислоты было найдено, что корреляционный параметр в полимерах атактического строения не меняется при переходе от одного гомолога к другому [9]. Этот же результат был получен и при исследовании равновесной гибкости при измерении размеров [10]. Оба метода однозначно показывали, что внутримолекулярное взаимодействие в полимере не менялось при изменении строения бокового радикала. Из таблиц видно, что любое изменение в строении бокового радикала (как увеличение  $\text{CH}_2$ -групп при переходе от полиметилметакрилата к н.полибутилметакрилату, так и введение объемных радикалов в случае трет.полибутилметакрилата и полифенилметакрилата) не влияет на изменение внутримолекулярной корреляции, характеризуемой параметром  $g$  в случае полимеров атактического строения.

В то же время для полимеров изотактического строения наблюдаются иные закономерности. Из таблиц видно, что переход от полиметилметакрилата к н.полибутилметакрилату не сопровождается изменением величины  $g$ . Однако для трет.полибутилметакрилата и полифенилметакрилата значение  $g$  отличается от соответствующего значения для других полимеров регулярного строения. Это свидетельствует о том, что в случае стереорегулярно построенной цепочки внутренняя гибкость, определяемая внутримолекулярным взаимодействием в полимере, зависит от строения бокового радикала и изменяется при введении объемных групп.

## Выходы

Исследование эффективных дипольных моментов изотактического полифенилметакрилата и сопоставление с результатами, полученными для ряда полиэфиров метакриловой кислоты, показало, что наибольшие различия в величинах эффективных дипольных моментов при переходе от атактического строения к изотактическому наблюдаются для полимеров с массивной группой в боковом полярном привеске. Это свидетельствует о том, что внутримолекулярная корреляция полярных групп в стереорегулярных полиэфирах метакриловой кислоты зависит от строения бокового радикала.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 VII 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Basskai, H. Pohl, J. Polymer Sci., 42, 151, 1960.
2. Т. Н. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 4, 1379, 1962.
3. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Высокомолек. соед., 6, 1713, 1964.

4. B. Krause, E. Cohn-Ginsberg, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1479, 1963.
  5. B. N. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., **2**, 1176, 1960.
  6. B. N. Цветков, М. Г. Витовская, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., **4**, 577, 1962.
  7. B. N. Цветков, Н. Н. Бойцова, М. Г. Витовская, Высокомолек. соед., **6**, 297, 1964.
  8. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Успехи физ. наук, **74**, 3, 1962.
  9. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Ж. техн. физ., **29**, 192, 1959.
  10. S. Chinai, R. Samuels, *J. Polymer Sci.*, **19**, 463, 1956; S. Chinai, R. Guzzi, *J. Polymer Sci.*, **21**, 417, 1956; S. Chinai, *J. Polymer Sci.*, **25**, 413, 1957.
- 

## INFLUENCE OF THE MONOMER UNIT STRUCTURE ON THE EFFECTIVE DIPOLE MOMENT AND INTRAMOLECULAR INTERACTION OF SOME STEREOREGULAR POLYMERS

*G. P. Mtkhallov, L. L. Burshtein*

### Summary

The results of dipole moment determinations of atactic and isotactic polyphenyl-methacrylates have been presented. The effect of the monomer unit structure on the differences arising on passing from polymers of atactic to isotactic structure has been elucidated.

---