

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ ПОЛИМЕРОВ
С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ В ПОЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ*Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн*

Исследование молекулярного взаимодействия в разбавленных растворах полимеров методом дипольных моментов проводилось ранее на системах, где имеет место взаимодействие Ван-дер-Ваальса [1]. Изучение полимеров с водородными связями этим методом было ограничено, так как обычно полимеры данного типа растворяются только в полярных растворителях, которые в ряде случаев образуют водородную связь с молекулами исследуемого полимера. Поэтому наиболее важным в настоящее время является выяснение возможности применения метода дипольных моментов в полярных растворителях, молекулы которых способны образовывать водородную связь с мономерными звенями макромолекул.

В данной работе этот вопрос был рассмотрен при изучении дипольных моментов полибутилметакрилата (ПБМА) и его гидрированного мономера — бутилового эфира изомасляной кислоты в хлороформе и CCl_4 . Хлороформ является полярным растворителем с дипольным моментом $1,1 D$. Кроме того, при исследовании ИК-спектров полибутилметакрилата и его гидрированного мономера в хлороформе было показано наличие водородной связи между молекулами растворителя и исследуемых соединений [2, 3]. Использование CCl_4 — неполярного растворителя, позволяет дать однозначную интерпретацию результатов, полученных в хлороформе.

Проведенные исследования полибутилметакрилата и его гидрированного мономера в данных растворителях сделали возможным применить метод дипольных моментов при изучении молекулярного взаимодействия в более сложных полимерах с водородными связями. В связи с этим было проведено исследование молекулярного взаимодействия в полимерах *пара*- и *ortho*-карбоэтоксифенилметакриламидах в хлороформе.

Методика исследования и обработка экспериментальных
данных

Оценку внутримолекулярного взаимодействия в полимере и межмолекулярного взаимодействия с окружающим растворителем производили путем измерения дипольного момента полимера и гидрированного мономера в одном и том же растворителе. Дипольный момент монозвена полимера в общем случае представляется в виде:

$$\mu_{\text{эф}}^2 = \mu_m^2 g, \quad (1)$$

где μ_m^2 — дипольный момент гидрированного мономера в данном растворителе, g — параметр корреляции, характеризующий внутримолекулярное взаимодействие в полимере.

В первом приближении в неполярном растворителе можно пренебречь взаимодействием молекул растворителя и растворенного вещества

$$\mu_m^2 = \mu_0^2, \quad (2)$$

где μ_0 — дипольный момент изолированной молекулы.

В случае полярного растворителя:

$$\mu_m^2 = \mu_0^2 g_m, \quad (3)$$

где g_m — корреляционный параметр, учитывающий молекулярное взаимодействие между растворителем и молекулой гидрированного мономера или мономерного звена в полимере.

Оценку μ_{eff}^2 производили по статистической теории поляризации Фрёлиха — Бингейма для двухкомпонентной системы [1]

$$\begin{aligned} \frac{(e-1)(2e+1)}{\epsilon} v_{12} - \frac{3(n_1^2-1)(2e+1)}{2e+n_1^2} v_1 x_1 - \\ - \frac{3(n_2^2-1)(2e+1)}{2e+n_2^2} v_2 x_2 = \frac{4\pi N_A}{kT} [\mu_1^2 g_1 x_1 + \mu_2^2 g_2 x_2], \end{aligned} \quad (4)$$

где e — диэлектрическая проницаемость раствора, n — оптический показатель преломления, v — молярный объем, μ — дипольный момент, g — параметр корреляции, характеризующий взаимодействие ближнего порядка, x — молярная доля.

Индексы 1 и 2 относятся соответственно к растворителю и растворенному веществу. В условиях бесконечного разбавления, где отсутствует взаимодействие между молекулами растворенного вещества, это уравнение имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{kT}{4\pi N_A} \left\{ \frac{(e-1)(2e+1)}{\epsilon} \left[M_1 \frac{dv_{\text{уд}}}{dx_2} - M_1 v_{\text{уд}} + M_2 v_{\text{уд}} \right] + \right. \\ + M_1 v_{\text{уд}} \frac{2e^2+1}{\epsilon^2} \frac{de}{dx_2} - \frac{6(n_1^2-1)^2 v_1}{(2e+n_1^2)^2} \frac{de}{dx_2} + \\ \left. + \frac{3(2e+1)(n_1^2-1)}{2e+n_1^2} v_1 - \frac{3(2e+1)(n_2^2-1)}{2e+n_2^2} v_2 \right\} = \mu_2^2 g_2 - \\ - \mu_1^2 g_1 + \mu_1 g_1 \frac{4(n_1^2-1)}{(2e+n_1^2)(2e+1)} \frac{de}{dx_2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Два последних члена правой части уравнения учитывают молекулярное взаимодействие молекул растворителя и определяются при измерении чистого растворителя. Таким образом, на основании изучения концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема гидрированного мономера проводится оценка взаимодействия с окружающим растворителем. Определение μ_{eff} полимера в том же растворителе с учетом изменения дипольного момента монозвена в данном растворителе позволяет оценить параметр g , характеризующий внутримолекулярное взаимодействие в полимерах. Следует отметить, что оценка внутримолекулярного взаимодействия методом дипольных моментов в полярных растворителях была приведена в работе [4]. Однако обработка полученных данных в основе теории Дебая исключает выяснение роли межмолекулярного взаимодействия, и полученные результаты носят условный характер.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Влияние водородной связи между молекулами растворителя и мономерными звеньями растворенного вещества на дипольный момент полимера и мономера в растворе. Для изучения этого вопроса были исследованы дипольные моменты полибутилметакрилата и его гидрированного мономера в хлороформе. Как уже указывалось выше, выбор полимера был обусловлен тем, что проведенное исследование ИК-спектров показало наличие водородной связи между растворителем и полимером [2, 3]. Методика измерения дипольных моментов сообщалась нами ранее [5].

В табл. 1 приведены экспериментальные данные, полученные при изучении полибутилметакрилата и бутилового эфира изомасляной кислоты в хлороформе и CCl_4 , и рассчитаны дипольные моменты и параметры корреляции этих соединений.

Дипольный момент гидрированного мономера в CCl_4 равен $1,88 D$, что хорошо согласуется с результатами измерения для этого же соединения

в бензоле [5]. В соответствии с теориями диэлектрической поляризации в неполярном растворителе, в первом приближении можно пренебречь взаимодействиями между молекулой растворителя и растворенного вещества и $g = 1$. В то же время в хлороформе дипольный момент гидрированного мономера заметно отличается от измерений в неполярных растворителях. Исходя из (1) и принимая $\mu_m = \mu_0 = 1,88$, можно оценить

Таблица 1

Дипольные моменты полибутилметакрилата и гидрированного мономера в хлороформе и CCl_4

Растворитель	ПБМА			Гидрированный мономер			g_m	g
	de/dx_2	dv_{y_d}/dx_2	$\mu_{\text{эф}}$	de/dx_2	dv_{y_d}/dx_2	μ_m		
CCl_4	2,66	0,27	1,40	4,29	0,47	1,88	1,00	0,52
Хлороформ	3,36	0,37	1,91	6,80	0,58	2,61	1,92	0,53

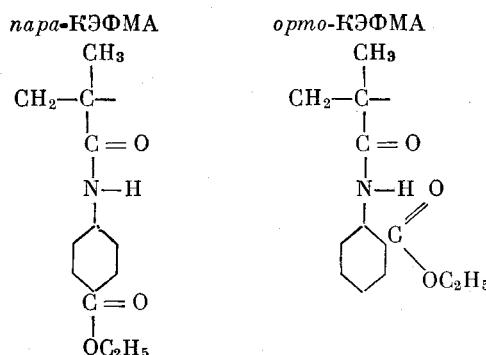
по формуле (3) параметр корреляции g_m , который определяется молекулярным взаимодействием молекул гидрированного мономера с молекулами хлороформа и составляет $g_m = 1,92$. Наблюдаемая корреляция в растворах гидрированного мономера в хлороформе непосредственно следует из наличия водородной связи между молекулами хлороформа и гидрированного мономера, которая была установлена при исследовании ИК-спектров тех же систем [2]. Наличие молекулярного взаимодействия типа водородной связи приводит к взаимной корреляции полярных групп мономера и растворителя, что проявляется в увеличении измеряемого эффективного дипольного момента и корреляционного параметра в растворах мономера в хлороформе. Аналогичное явление наблюдается и в растворах полибутилметакрилата в хлороформе. Эффективный дипольный момент, измеренный в хлороформе, отличается от дипольных моментов, измеренных в неполярных растворителях CCl_4 и бензоле [5]. Это обстоятельство связано с влиянием межмолекулярного взаимодействия (полимер — растворитель) на величину эффективного дипольного момента и обусловлено наличием водородной связи молекул хлороформа с монозвеньями цепи [3].

Рассмотрим влияние растворителя на внутримолекулярную корреляцию полярных групп в полимере. Эту оценку можно дать, считая, что межмолекулярное взаимодействие мономерных звеньев полимера и гидрированного мономера с молекулами хлороформа одно и то же. Как следует из формулы (1), в этом случае отношение квадрата эффективного дипольного момента на монозвено в полимере к квадрату дипольного момента гидрированного мономера характеризует внутримолекулярную корреляцию. Как видно из табл. 1, эта величина $g = 0,53$ и не отличается от корреляционного параметра, измеренного в CCl_4 . Полученные результаты показывают, что наличие сильного межмолекулярного взаимодействия между полимером и растворителем типа водородной связи влияет на величину эффективного дипольного момента, в то время как внутримолекулярная корреляция полярных группы остается неизменной в различных растворителях.

Исследование эффективных дипольных моментов полимеров с водородными связями. Исследования дипольных моментов полибутилметакрилата и его гидрированного мономера в хлороформе показали, что полярный растворитель может быть использован для исследования внутримолекулярной корреляции полярных групп.

В данной работе были исследованы дипольные моменты в растворах хлороформа полимеров и мономеров *пара*- и *ортотарбоэтоксифенилмет-*

акриламидов (*пара*-КЭФМА) и (*ортого*-КЭФМА), нерастворимых в неполярных растворителях. Структурные формулы этих соединений приведены ниже:



Характерным для исследуемых систем является наличие групп $\text{C}=\text{O}$ и NH , расположенных в боковой цепи, которые образуют водородные связи и обуславливают ряд особенностей в свойствах изучаемых мономеров и полимеров. Наиболее детальным исследованием, проведенным на данных системах, является изучение ИК-спектров [7], где было показано, какие типы водородной связи могут иметь место в изучаемых системах. Исследования гидродинамических свойств этих же полимеров в растворе выявили ряд закономерностей, обусловленных наличием водородной связи [8].

Применение метода эффективных дипольных моментов в данном случае ставит задачу выяснения влияния внутримолекулярной водородной связи на корреляцию полярных групп в полимерах. Синтез мономеров и полимеризация были проведены по методу, описанному в работе [6]. Плотность мономеров при 20° составляла $1,12 \text{ г}/\text{см}^3$, полимеров — $1,22 \text{ г}/\text{см}^3$, показатели преломления мономеров и полимеров соответственно равны $1,55$ и $1,59$. Измерения дипольных моментов проводили в растворе в хлороформе при 20° .

Полученные значения дипольных моментов исследуемых веществ приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что корреляционные параметры, характеризующие внутримолекулярные взаимодействия для полимеров *ортого*- и *пара*-КЭФМА, заметно отличаются друг от друга. В то же время эти величины примерно совпадают для полибутилметакрилата (табл. 1) и *ортого*-КЭФМА.

В работе Никитина с сотр. [7], где были исследованы ИК-спектры данных мономеров и полимеров, показано, что различие в положении групп $\text{OC}_2\text{H}_5\text{CO}$ (*ортого* и *пара*) существенно влияет на вид водородной связи. В случае *ортого*-соединения образуется водородная связь внутримономерного звена, между группами NH и COOC_2H_5 . Эта связь является достаточно сильной и сохраняется в полимере, т. е. при исследовании в разбавленных растворах водородная связь как в молекуле мономера, так и в молекуле полимера носит внутримономерный характер.

Приведенные результаты исследования эффективных дипольных моментов *ортого*-КЭФМА показывают, что наличие водородной связи внутримономерного звена не влияет на корреляцию полярных групп в макромолекуле полимера. Этим объясняется и то обстоятельство, что при исследовании гидродинамических свойств данного полимера не было обнаружено никаких аномалий по сравнению с другими полимерами.

Таблица 2
Дипольные моменты полимеров
(КЭФМА) и мономеров в хлороформе

Вещество	μ_M	$\mu_{\text{эфф}}$	g
пара-КЭФМА	5,07	2,79	0,30
ортого-КЭФМА	3,88	2,89	0,55

В отличие от *ортого*-соединений, в *пара*-КЭФМА образование водородной связи внутри мономерного звена не является возможным. В то же время в полимере образуются водородные связи внутри макромолекулы в результате взаимодействия группы NH и C=O различных монозвеньев. В работе Никитина и Шароновой [7] было оценено примерное число NH-групп, включенных в водородную связь внутри макромолекулы при определенном макромолекулярном весе полимера.

Данные об исследовании дипольных моментов, приведенные в табл. 2, показывают, что величина корреляционного параметра g для *пара*-КЭФМА меньше, чем для *ортого*-КЭФМА. Это свидетельствует о том, что изменение типа водородной связи приводит к изменению корреляции полярных групп в макромолекуле полимера.

В то время как внутримономерная водородная связь практически не влияет на корреляцию полярных групп в полимере, наличие водородной связи внутри макромолекулы заметно увеличивает корреляцию полярных групп, что может быть связано с образованием внутримолекулярных циклов, существование которых предполагалось в работах по исследованию гидродинамических свойств этого полимера [8].

Выводы

В работе показано, что изучение молекулярного взаимодействия методом эффективных дипольных моментов может быть проведено в полярных растворителях. Это расширяет возможности метода эффективных дипольных моментов при исследовании молекулярного взаимодействия в полимерах. На примере изучения эффективных дипольных моментов с внутримономерной и внутримолекулярной водородной связью показано, что наличие водородной связи между мономерными звеньями увеличивает корреляцию полярных групп в полимере.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Успехи физ. наук, **74**, 3, 1961.
- А. А. Смолянский, Г. П. Михайлов, Оптика и спектроскопия, **15**, 471, 1963.
- А. А. Смолянский, Диссертация, 1964.
- J. Magschal, C. Lapp, J. Polymer Sci., **27**, 115, 571, 1958.
- Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., **4**, 1379, 1962.
- М. М. Котон, Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, Ж. общей химии, **27**, 185, 1957; Г. М. Четыркина, Т. А. Соколова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., **1**, 248, 1959.
- В. Н. Никитин, Н. А. Шаронова, Высокомолек. соед., **6**, 144, 1964.
- С. Я. Френкель, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., **6**, 1420, 1964.

STUDYING OF DIPOLE MOMENTS OF THE POLYMERS WITH HYDROGEN BONDS IN POLAR SOLVENT

G. P. Mikhaylov, L. L. Burstein

Summary

The dipole moments of polybutylmethacrylate and its hydrogenated monomer were measured in CCl_4 and in CHCl_3 . It was demonstrated the applicability of the method of effective dipole moments for studying of polymers in polar solvents. On the example of polymer and monomer of carbethoxyphenylmethacrylamide it was shown that hydrogen bonds in monomer unit (in *ortho*-position) did not affect polar groups correlation but hydrogen bond between monomeric units brought about increase of intramolecular correlation of these groups.