

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

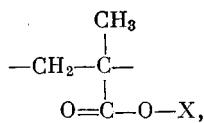
1966

УДК 678.01:53

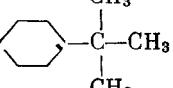
ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРИИ И СТРОЕНИЯ БОКОВОГО
ПРИВЕСКА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ **Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов*

В предыдущей работе [1] были определены времена релаксации и энергия активации процесса установления дипольной поляризации растворов полиметилметакрилата (ПММА) атактического строения в толуоле. Было показано, в частности, что для растворов ПММА в толуоле концентраций 2% (по весу) и меньше энергия активации $\Delta U = 6,7 \text{ ккал/моль}$ не зависит от концентрации. Наряду с исследованием зависимости времени релаксации τ от концентрации несомненный интерес представляет изучение влияния строения бокового привеска на процесс молекулярной релаксации в растворах полимеров.

В данной работе исследованы растворы полимеров в толуоле, мономерное звено которых имеет следующий вид:



где X соответствует группам CH_3 (полиметилметакрилат), $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

(полибутилметакрилат) и  (поли-*n*-трет.бутилфенилметакрилат (П-трет.БФМА)).

Для выяснения влияния на релаксационные свойства стереоизомерии было проведено исследование растворов в толуоле полиметилметакрилата атактического и изотактического строения. Степень изотактичности была определена по ЯМР-спектру высокого разрешения 5%-ного раствора полимера в хлороформе, снятого на 40 мгц. Линии поглощения, отвечающие синдиотактическим и гетеротактическим триадам [2], на спектре не видны. Метиленовые протоны дают четко выраженный quartet. Можно считать степень изотактичности около 100%.

Растворы готовили из предварительно переосажденного полимера. Определение диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора потерь ϵ'' растворов полимеров в широком интервале температур проводили на фиксированных частотах: 60, 200, 650 кгц и 2, 6, 13, 46 и 110 мгц.

Экспериментальные данные

На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости ϵ'' от температуры, полученные на частотах 60 кгц 2 и 46 мгц для растворов полибутилметакрилата (ПБМА) в толуоле концентраций 5% (кривые 1, 2 и 3) и 1% (кривые 1', 2' и 3'). На рис. 2 и 3 приведены зависимости $\epsilon'(T)$ $\epsilon''(T)$ растворов в толуоле ПБМА и П-трет. БФМА на частоте 2 мгц. Из

* 2-е сообщение из серии «Исследование молекулярной релаксации полимеров в растворе диэлектрическим методом».

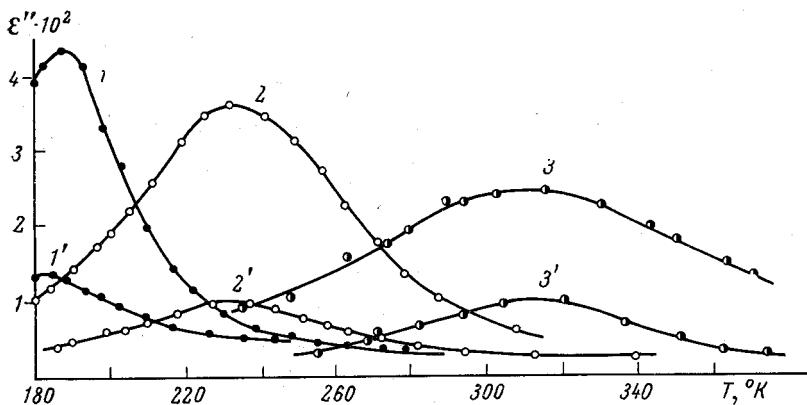


Рис. 1. Зависимость фактора потерь ϵ'' от температуры T растворов полибутилметакрилата в толуоле концентраций 5% (1, 2 и 3) и 1% (1', 2' и 3') на частотах 60 кгц, 2 и 46 мгц соответственно

рис. 1, 2 и 3 видно, что величина фактора потерь ϵ'' и диэлектрическая проницаемость ϵ' увеличиваются с ростом концентрации полимера, а положение максимума фактора потерь ϵ''_{\max} смещается в сторону более высоких температур с ростом частоты. Температура области максимума зависит от строения бокового привеска.

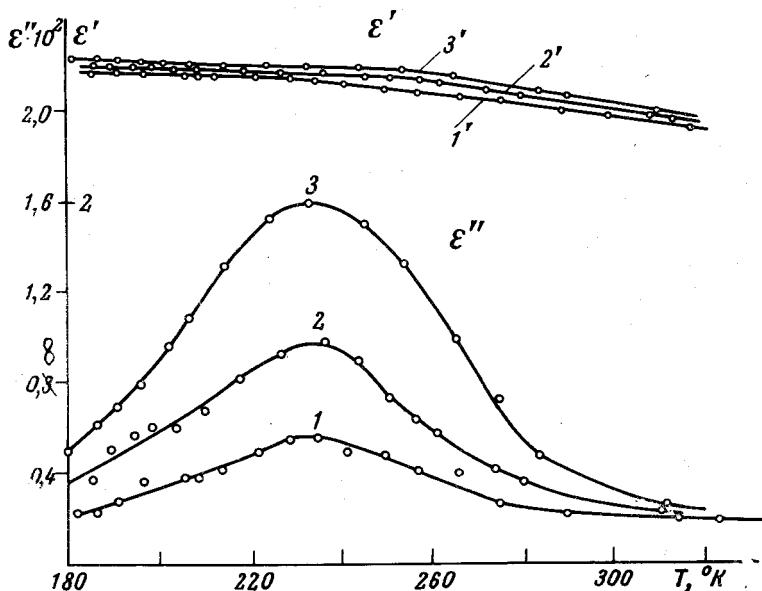


Рис. 2. Зависимость ϵ' (1', 2' и 3') и ϵ'' (1, 2 и 3) от температуры T растворов полибутилметакрилата в толуоле концентраций 0,5, 1 и 2% соответственно на частоте 2 мгц

На рис. 4 представлены результаты измерений $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ растворов изотактического полиметилметакрилата (изо-ПММА) в толуоле на частоте 2 мгц. Для сравнения приведены результаты измерений на частоте 2 мгц растворов в толуоле атактического полиметилметакрилата (атакт-ПММА) концентраций 0,75% (кривая 5) и 2% (кривая 6). Обращает на себя внимание тот факт, что ϵ''_{\max} изо-ПММА наблюдается при температуре на 30° К ниже, чем ϵ''_{\max} атакт-ПММА.

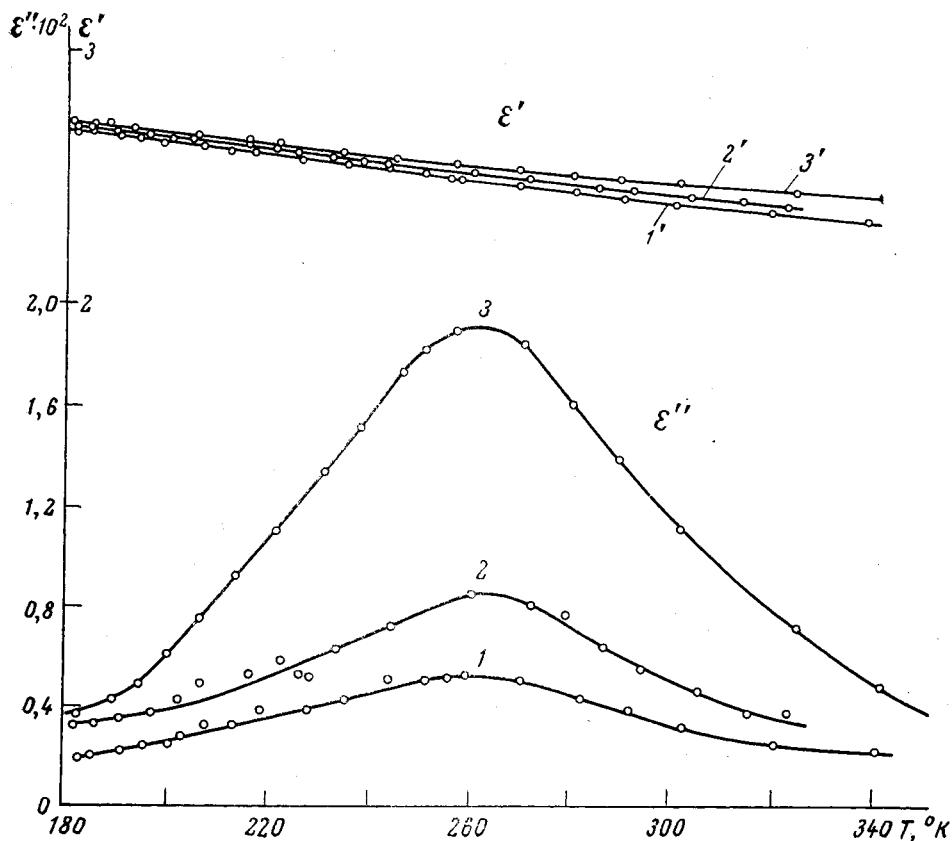


Рис. 3. Зависимости $\epsilon'(T)$ ($1'$, $2'$ и $3'$) и $\epsilon''(T)$ (1 , 2 , 3) растворов поли-*n*-трет.бутилфенилметакрилата в толуоле концентраций 1, 2 и 5% на частоте 2 мгц

На рис. 5 представлена зависимость логарифма времени релаксации от обратной температуры исследованных растворов полимеров. Пунктирная прямая 7 соответствует раствору атакт-ПММА в толуоле, исследованного ранее [1]. Треугольники соответствуют значениям времени релаксации растворов ПБМА в толуоле, взятым из работы [3]. Крестики относятся к растворам изо- и атакт-ПММА, растворенного в бензole (4). Как видно из рис. 5, времена релаксации растворов ПММА изотактического и атактического строения в бензole и в толуоле хорошо совпадают.

Из рис. 5 также видно, что для растворов ПБМА и П-трет.БФМА в толуоле концентраций 2% и меньше все точки укладываются на прямую линию. Для растворов изо-ПММА прямая является общей для концентраций полимера 1% и меньше. При больших концентрациях полимера наблюдается увеличение наклона прямой $\lg \tau = \varphi(1/T)$ к оси абсцисс, т. е. увеличение энергии активации.

Обсуждение экспериментальных результатов

Для изучения растворов полимеров в исследованном температурно-частотном интервале можно положить, что время релаксации $\tau = \tau_0 \exp \Delta U / RT$ при τ_0 и ΔU , не зависящих от температуры. В таблице приведены значения τ_0 и ΔU .

Энергию активации ΔU определяли по наклону прямых $\lg \tau = \varphi(1/T)$. Величины τ_0 были рассчитаны по полученным значениям ΔU и τ при температуре T .

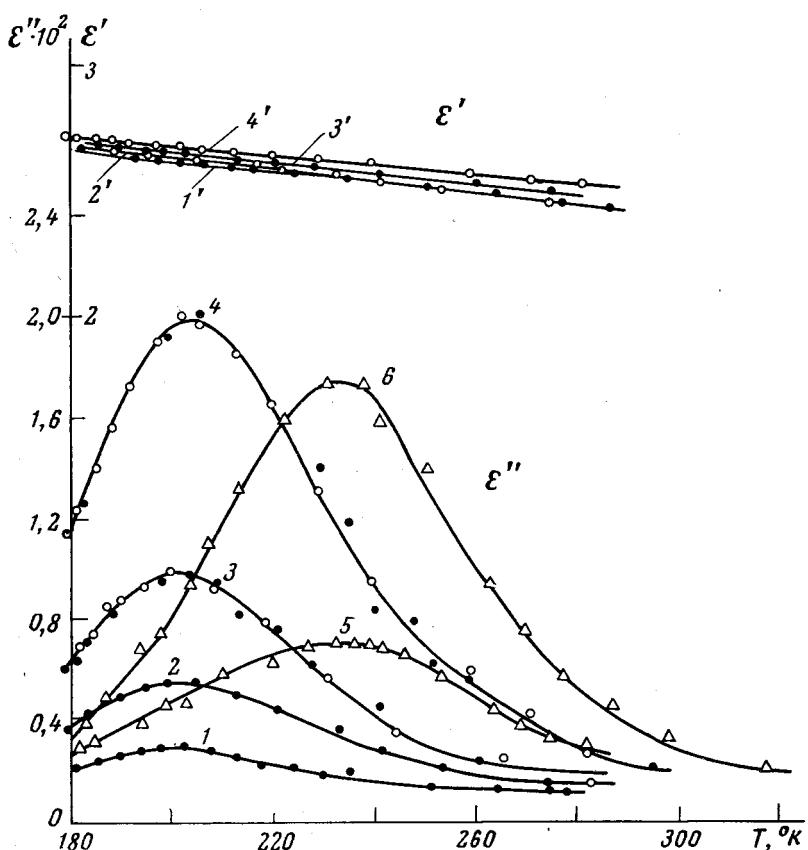


Рис. 4. Зависимости $\epsilon'(T)$ ($1' - 4'$) и $\epsilon''(T)$ ($1 - 6$) на частоте 2 мгц растворов в толуоле изотактического ПММА: $1', 1 - 0,2\%$; $2', 2 - 0,5\%$; $3', 3 - 1\%$; $4', 4 - 2\%$; атактического ПММА; $5 - 0,75\%$ и $6 - 2\%$

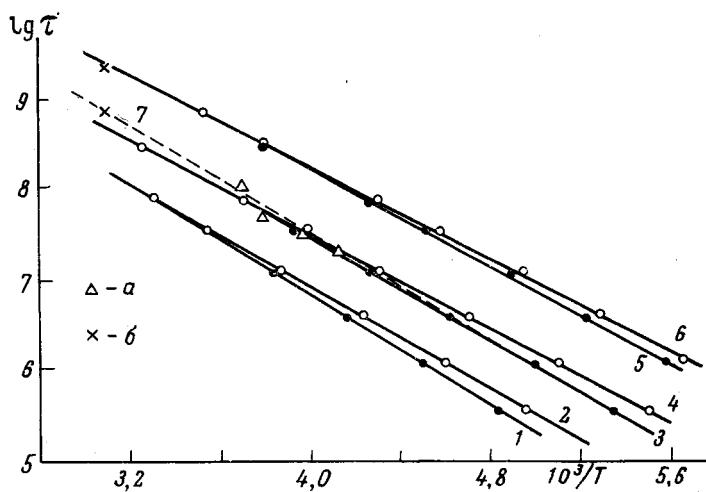


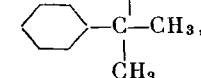
Рис. 5. Зависимость $\lg \tau$ от $1/T$ для растворов в толуоле поли-*n*-трет.бутилфенилметакрилата 5% (1), 2 и 1% (2); полибутилметакрилата 5% (3), 2, 1 и 0,5% (4); изотактического полиметилметакрилата 2% (5), 1, 0,5 и 0,2% (6); атактического полиметилметакрилата 2, 0,95 и 0,75% (7). $a - [3]$, $b - [4]$

Известно [3, 5], что энергия активации вязкого течения толуола составляет ~ 2 ккал/моль. Из таблицы следует, что для исследованных растворов полимеров в толуоле энергия активации составляет 5,8—6,7 ккал/моль. Таким образом, энергия активации процесса установления дипольной поляризации растворов полимеров оказывается выше энергии активации вязкого течения. Последнее указывает на ошибочность ряда теорий

Значения τ и ΔU для растворов ряда полимеров в толуоле

Полимер, растворенный в толуоле	$\tau_0 \cdot 10^{13}$, сек	ΔU , ккал/моль	Полимер, растворенный в толуоле	$\tau_0 \cdot 10^{13}$, сек	ΔU , ккал/моль
изо-ПММА	0,45	5,8	ПБМА	2,0	6,0
атакт-ПММА	0,4	6,7	П-трет. БФМА	4,0	6,4

[6—9], из которых следует, что энергия активации рассматриваемого релаксационного процесса обусловлена только вязкостью растворителя. Очевидно, что значение энергии активации процесса релаксации кинетических групп макромолекул должно состоять из энергии активации, связанной как с взаимодействием с растворителем, так и с внутримолекулярным взаимодействием.

Из таблицы видно также, что при замене $-\text{CH}_3$ -группы в боковом привеске на группу $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ или на 

т. е. с увеличением объема бокового привеска, наблюдается увеличение предэкспоненциального множителя τ_0 . В то же время закономерного изменения ΔU не обнаружено. С другой стороны, изменение взаимного расположения боковых привесков при переходе от атактического к изотактическому ПММА приводит к уменьшению энергии активации от 6,7 до 5,8 ккал/моль. Это уменьшение ΔU может быть отнесено к изменению внутримолекулярного взаимодействия. По-видимому, последнее связано с уменьшением взаимодействия полярной группы $-\text{C}=\text{O}$ с группой $-\text{CH}_3$, находящейся в α -положении соседнего мономерного звена. Специфическое влияние $-\text{CH}_3$ -группы, находящейся в α -положении, наблюдалось также при изучении диэлектрических свойств полимеров в блоке [10].

Как отмечалось выше, для растворов полимеров концентраций $3 \div 1 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ и ниже наблюдается независимость энергии активации от концентрации. На этом основании можно заключить, что при концентрациях полимера порядка $3 \div 1 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ взаимодействие между кинетическими группами полимера ослаблено и дальнейшее растворение не приводит к заметному изменению локальной структуры раствора вблизи кинетической группы. Однако при таких концентрациях еще нельзя рассматривать молекулярные клубки независимыми друг от друга. По данным изучения вязкости [11] и светорассеяния [12], для растворов исследованных полимеров с молекулярным весом порядка $0,1 \div 0,5 \cdot 10^6$ клубки макромолекул начинают расходиться только при концентрациях порядка $0,1 \div 0,05 \text{ г}/100 \text{ см}^3$. Отмеченное позволяет предположить, что кинетическая единица, принимающая участие в процессе установления дипольной поляризации в растворах полимеров, занимает малый молекулярный объем. Последнее подтверждается независимостью времени релаксации от молекулярного веса полимера [3, 13, 14].

Авторы выражают благодарность А. А. Короткову за любезное представление изотактического полиметилметакрилата и А. С. Хачатурову за определение степени изотактичности.

Выводы

Исследованы диэлектрические свойства (ϵ' и ϵ'') растворов в толуоле полибутилметакрилата, поли-*p*-трет.бутилфенилметакрилата, атактического и изотактического полиметилметакрилата. Показано, что энергия активации процесса установления дипольной поляризации исследованных растворов полимеров оказывается выше энергии активации вязкого течения растворителя. Увеличение объема бокового привеска приводит к увеличению предэкспоненциального множителя в выражении $\tau = \tau_0 \exp(\Delta U / RT)$. Изменение взаимного расположения боковых привесков при переходе от атактического к изотактическому полиметилметакрилату уменьшает энергию активации от 6,7 ккал/моль до 5,8 ккал/моль.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., **8**, 692, 1966.
2. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, J. Polymer Sci., **44**, 173, 1960.
3. L. de Brouckere, M. Mandel, Advances chem. phys., **1**, 77, 1958.
4. H. A. Pohl, R. Bacskaia, W. P. Purcell, J. Phys. Chem., **64**, 1701, 1960.
5. B. L. Funt, S. G. Mason, Canad. J. Research, **B28**, 182, 1950.
6. W. G. Hammerle, J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., **23**, 1743, 1955.
7. J. G. Kirkwood, R. M. Fuoss, J. Chem. Phys., **9**, 329, 1941.
8. Van Beek, L. K. H., J. J. Hermans, J. Polymer Sci., **23**, 241, 1957.
9. O. O. Kastner, O. O. Siegfried, Kolloid-Z., **178**, 119, 1961.
10. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии, **30**, 895, 1961.
11. Реология (под ред. Ф. Эйриха), Изд. иностр. лит., М., 1962.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. «Наука», 1964.
13. M. Kryszewski, J. Marshall, J. Polymer Sci., **29**, 403, 1958.
14. A. B. Ruigrok, J. J. Hermans, J. Colloid Sci., **13**, 488, 1958.

EFFECT OF STEREOISOMERISM AND SIDE CHAIN STRUCTURE ON MOLECULAR RELAXATION

G. P. Mikhailov, A. M. Lobanov, M. P. Platonov

Summary

It were studied dielectric properties of toluene solutions of polybutylmethacrylate, poly-*p*-tert-butylphenylmethacrylate atactic and isotactic polymethylmethacrylate. The activation energy of dipole polarization setting turned out to be higher than that of viscous flow of the solvent. The increase of the side chain brings about increase of frequency factor in equation $\tau = \tau_0 \exp(\Delta U / RT)$. The change of the relative orientation of the side chains at coming from atactic to isotactic polymethylmethacrylate decreases activation energy from 6.7 to 5.8 cal/mol.