

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том АХ

№ 1

1967

УДК 678.01:53+678.744

ИЗУЧЕНИЕ ДИПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ И ПОЛЯРИЗАЦИИ  
В СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОМ ПОЛИ-ТРЕТ. БУТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

**Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер**

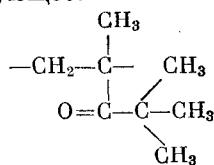
Сообщаемые в литературе данные по изучению физических свойств и молекулярной структуры стереорегулярных полимеров в ряде случаев далеко не полные, а иногда и противоречивые. Наиболее подробно исследован стереорегулярный полиметилметакрилат (ПММА). Дилатометрические измерения, рентгеноскопия, исследование инфракрасных спектров, метод ЯМР и механические динамические измерения показали, что различные стереоформы ПММА резко отличаются друг от друга и от атактического полимера. В ПММА, полученном при различных условиях полимеризации, наблюдается зависимость величины и положения по температуре максимума тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) от степени тактичности [1].

При изучении диэлектрической релаксации в поли-*n*-бутилметакрилате (П-*n*-БМА) было установлено, что у изотактического полимера время релаксации  $\tau_{\text{д.с.}}$  и энергия активации дипольно-сегментального процесса  $U_{\text{д.с.}}$ , а также  $T_c$  меньше, чем у атактического [2]. Понижение  $T_c$  у изотактического ПММА было также установлено методом ЯМР в работе [3].

Исследования диэлектрической поляризации ПММА в растворе показали, что эффективный дипольный момент изотактического полимера выше [4], чем у атактического. Тот же результат был получен для П-*n*-БМА в растворе и в массе [2].

Исследования, проведенные механическим динамическим методом и методом ЯМР, дали возможность высказать предположения о том, что в зависимости от типа стереорегулярности макромолекулы изменяются молекулярные взаимодействия и характер теплового движения. Эти изменения могут зависеть от строения мономерного звена, как показано в работе [5], где влияние стереорегулярности на  $T_c$  в гомологическом ряду ПММА уменьшается с удлинением бокового радикала, а в гомологическом ряду ПМА — почти не сказывается.

В настоящей работе проведены исследования влияния стереорегулярности на дипольно-сегментальную релаксацию и поляризацию в третичном полибутилметакрилате (П-*t*-БМА). Молекула этого полимера имеет полярные боковые группы большого объема. Химическое строение мономерного звена П-*t*-БМА следующее:



На рис. 1 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  для П-*t*-БМА — атактического (П-*t*-БМА<sub>ат</sub>) и изотактического (П-*t*-БМА<sub>из</sub>).

Существующие различия между П-*t*-БМА и П-*n*-БМА, изучены ранее [2]. У П-*t*-БМА область максимума дипольно-сегментальных потерь находится на 120—140° выше чем у П-*n*-БМА. Это справедливо как для атактических полимеров, так и для изотактических. Кроме того, в П-*t*-БМА наблюдается релаксационный процесс ниже  $T_c$ , который в П-*n*-БМА не проявляется.

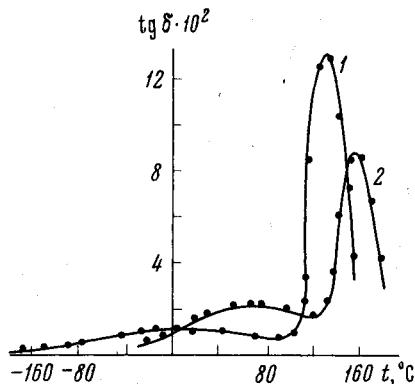


Рис. 1. Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  для П-*t*-БМА<sub>из</sub> (1) и П-*t*-БМА<sub>ат</sub> (2);  $f = 1 \text{ кгц}$

Приведенные различия могут являться следствием большого объема боковых групп в П-*t*-БМА, создающих торможение при движении сегментов макромолекулы и увеличивающих время релаксации и энергию активации дипольно-сегментального релаксационного процесса. Сдвиг этого процесса к высоким температурам позволяет наблюдать дипольно-групповой релаксационный процесс, который в П-*n*-БМА, вероятно, накладывается на дипольно-сегментальный. Как видно из рис. 1, у П-*t*-БМА<sub>из</sub> области дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь сдвинуты к низким температурам по сравнению с П-*t*-БМА<sub>ат</sub>.

Исследованные температурно-частотные характеристики дипольно-сегментального процесса, приведенные на рис. 2 и 3, также обнаруживают различия между П-*t*-БМА<sub>ат</sub> и П-*t*-БМА<sub>из</sub>. У П-*t*-БМА<sub>ат</sub> кривые  $\epsilon'' = f(\lg f)$  более широкие, на них можно видеть наложение дипольно-группового процесса значительно выше  $T_c$ . Кривые П-*t*-БМА<sub>из</sub> более узкие, и в том

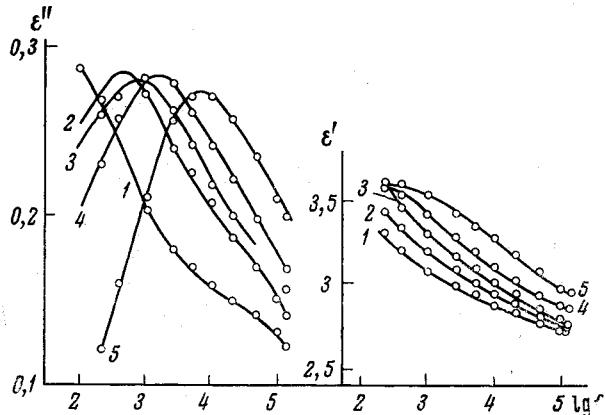


Рис. 2. Частотные зависимости  $\epsilon''$  и  $\epsilon'$  для П-*t*-БМА<sub>ат</sub>:  
1 — 148; 2 — 153; 3 — 158; 4 — 170; 5 — 181°

же диапазоне частот наложения дипольно-группового процесса не наблюдается.

В табл. 1 приведены энергии активации, полученные на основании температурно-частотных зависимостей  $\epsilon''$  из наклона прямой  $\lg f_m$  от  $1/T$  и температуры стеклования.

Из табл. 1 видно, что  $U_{\text{д.с.}}$  П-*t*-БМА<sub>ат</sub> больше чем у П-*n*-БМА<sub>ат</sub> ~ на 30 %. Известно, что полярность мономерного звена этих полимеров

одинакова. Поэтому, возрастание  $U_{\text{д.с.}}$  и  $\tau_{\text{д.с.}}$  в II-*t*-БМА может происходить за счет увеличения стерического взаимодействия боковых групп большого объема, которое затормаживает сегментальное движение. У изотактических полимеров величины  $U_{\text{д.с.}}$  поникаются по сравнению с атактическими, но различие между II-*t*-БМА<sub>ат</sub> и II-*t*-БМА<sub>из</sub> сохраняется, хотя и в значительно меньшей степени (всего на 16%). Объяснение различий между изотактическим и атактическим полимерами может быть также найдено с точки зрения влияния стерических факторов на молекулярные взаимодействия в этих полимерах.

Рассмотрение работ по рентгеноскопическому исследованию стереорегулярного ПММА и изучение его молекулярных моделей [6] может показать изменение стерических факторов в разных стереоформах. В работе [6] для изотактического ПММА предлагается спиральная структура с типом спирали 5<sub>2</sub>. Молекулярные модели и расчеты показывают, что изотактическая форма обладает большей степенью свободы вращения около группы  $\text{CH}_2$ , связывающей асимметричные углеродные атомы мономерных звеньев. Спирализация макромолекулы изотактического полимера позволит боковым группам —  $\text{CH}_3$  и —  $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$  раздвинуться на большие расстояния, чем уменьшит стерические взаимодействия между ними. Кроме того, при спирализации ослабляется и дипольное взаимодействие между полярными боковыми группами макроцепи.

Можно утверждать, что за счет указанных факторов внутримолекулярные взаимодействия в II-*t*-БМА<sub>из</sub> значительно уменьшаются по сравне-

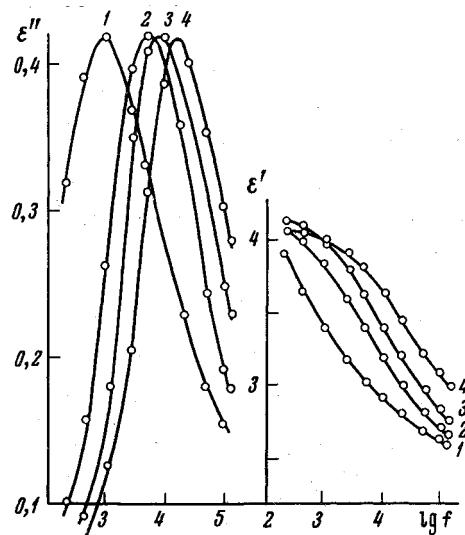


Рис. 3. Частотные зависимости  $\epsilon''$  и  $\epsilon'$  для II-*t*-БМА<sub>из</sub>:  
1 — 127; 2 — 135; 3 — 140; 4 — 145°

Таблица 1  
Значения кажущейся энергии активации и температуры стеклования

Полимер	$U_{\text{д.с.}}$ , ккал/моль	$T_c$ , °C	Полимер	$U_{\text{д.с.}}$ , ккал/моль
II- <i>t</i> -БМА <sub>ат</sub>	49	117	II- <i>n</i> -БМА <sub>ат</sub>	35
II- <i>t</i> -БМА <sub>из</sub>	37	92	II- <i>n</i> -БМА <sub>из</sub>	29

нию с II-*t*-БМА<sub>ат</sub>. Атактический полимер можно представить себе, как беспорядочное распределение коротких изотактических и синдиотактических участков. Такая макромолекула не может иметь правильную спиральную структуру. Полученное понижение  $U_{\text{д.с.}}$  и  $\tau_{\text{д.с.}}$  у изотактического II-*t*-БМА указывает на меньшую заторможенность в нем сегментального движения, очевидно связанную с ослаблением внутримолекулярных стерических и дипольных взаимодействий при спирализации макромолекулы. Меньшее различие в  $U_{\text{д.с.}}$  между изотактическими II-*t*-БМА и II-*n*-БМА указывает на то, что уменьшение стерических взаимодействий при спиральной структуре снижает влияние изомерии в строении боковой полярной группы.

На основании температурно-частотных зависимостей дипольно-сегментального процесса были построены круговые диаграммы и получены значения статической диэлектрической проницаемости для определения эффективных дипольных моментов исследованных полимеров. В табл. 2 приведены значения  $\mu_{\text{эфф}} = \mu_0 V g$  для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  и  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  при различных температурах.

Из табл. 2 можно видеть, что величины  $g$  в  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  больше и характеризуют меньшую корреляцию диполей в эластическом состоянии, чем в  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$ . Увеличение  $g$  в  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  может отражать увеличение кинетической гибкости цепи, подобно тому, как это наблюдалось в работе [8]. Величины  $g$ , полученные из равновесных данных для полимеров в массе, близко совпадают с найденным для растворов [7].

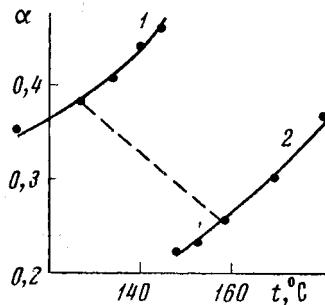


Рис. 4. Зависимость  $\alpha$  от температуры для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  (1) и  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  (2)

На рис. 4 показаны температурные зависимости параметра распределения времен релаксации  $\alpha$  для дипольно-сегментального процесса  $\Pi-t\text{-БМА}$ . Сравнение величины  $\alpha$  при соответственных температурах показывает, что в  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  распределение значительно более узкое. Исследование распределения времен релаксации для стереорегулярного ПММА в растворах [4] показало, что оно становится шире в направлении от изотактического к атактическому и к синдиотактическому полимерам.

Более узкое распределение у изотактического полимера в растворе приписывается тому, что, вследствие большой свободы вращения вокруг оси главной цепи, длина ориентирующихся в электрическом поле сегментов укорачивается, и распределение их размеров будет уже. В полимерах в блоке, возможно, что стереорегулярное строение макромолекулы

Таблица 2

Значения эффективных дипольных моментов

Атактический			Изотактический		
$t, ^\circ\text{C}$	$\mu_0 V g, D$	$g$	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu_0 V g, D$	$g$
148	1,60	0,65	113	1,80	0,82
153	1,60	0,65	127	1,70	0,81
158	1,50	0,63	135	1,70	0,76
170	1,50	0,63	140	1,70	0,80
181	1,50	0,63	145	1,70	0,80

создает более упорядоченное расположение самих макромолекул и более однородную структуру полимера. Изучение ИК-спектров ПММА в блоке [9] показывает исчезновение некоторых полос. Меньшее количество полос поглощения должно означать большую симметрию в молекулярной структуре.

Были изучены температурно-частотные зависимости  $\epsilon''$  и  $\epsilon'$  дипольно-группового процесса обоих полимеров. Из рис. 5 видно, что наблюдается рост максимума  $\epsilon''$  с повышением температуры, который может быть связан с уменьшением распределения времен релаксации и наложением сегментального движения вблизи  $T_c$ . На рис. 5 имеется подъем низко частотной ветви в области  $T_c$ , как у  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  ( $T = 117^\circ$ ), так и у  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  ( $T = 92^\circ$ ). Круговые диаграммы, приведенные на рис. 6, искажены в той же области температур со стороны низких частот, так же

как это имело место в других полимерах гомологического ряда полиметакрилатов [10], в которых в области  $T_c$  можно наблюдать и дипольно-сегментальный, и дипольно-групповой процессы. П-*t*-БМАат, в котором при нагревании до 200° образовались межмолекулярные пространственные связи («спицкий полимер»), не растворялся в растворителях, растворяющих линейный П-*t*-БМАат, а лишь несколько набухал. Установлено,

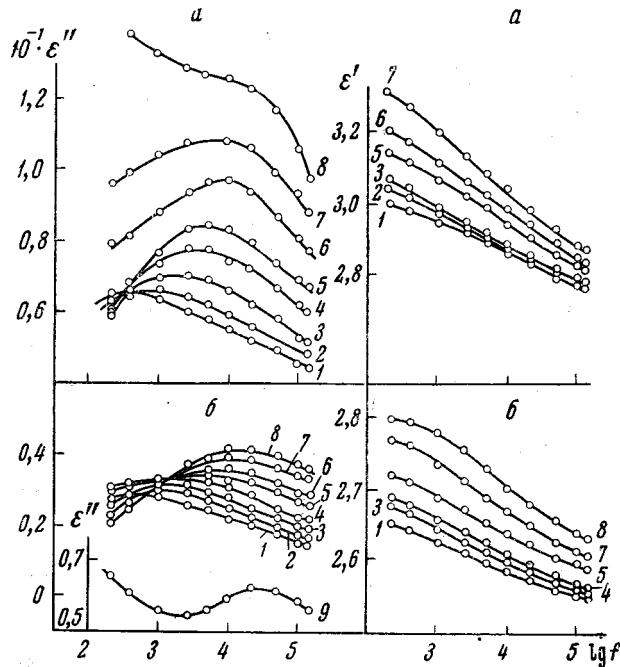


Рис. 5. Частотные зависимости  $\epsilon''$  и  $\epsilon'$ :  
 а — П-*t*-БМАат: 1 — 71; 2 — 78; 3 — 90; 4 — 102; 5 — 111; 6 — 120; 7 — 127; 8 — 132°; б — П-*t*-БМАиз: 1 — 19; 2 — 7; 3 — 8; 4 — 20; 5 — 29; 6 — 40; 7 — 51; 8 — 70°

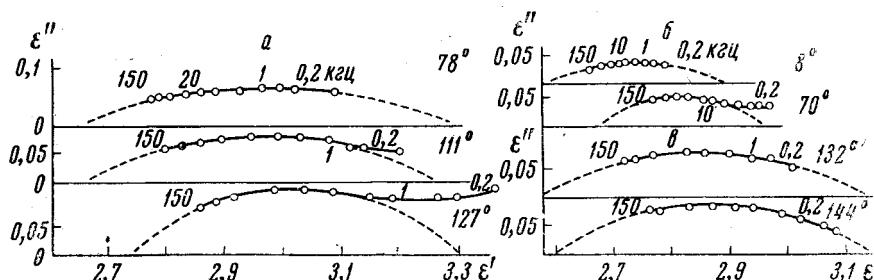


Рис. 6. Круговые диаграммы  $\epsilon''$  и  $\epsilon'$  для П-*t*-БМАат (а), П-*t*-БМАиз (б) и П-*t*-БМАат спицкий (в); числа на кривых — частоты в кгц

что дипольно-сегментальный процесс в спицом полимере сдвигается к высоким температурам, что дает возможность наблюдать дипольно-групповой процесс в более широком диапазоне температур.

На рис. 7 виден сдвиг области максимума  $\text{tg } \delta$  дипольно-сегментальных потерь к высоким температурам у спицового П-*t*-БМАат. При этом область максимума дипольно-групповых потерь не меняет своего положения. Частотные зависимости  $\epsilon''$  и  $\epsilon'$  дипольно-групповых потерь спицового полимера (рис. 8) можно наблюдать до 160°, т. е. значительно выше  $T_c$  линейного полимера.

На зависимости  $\lg f_m$  от  $1/T$  (рис. 9) точки для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  спицового полимера ложатся на ту же прямую, что и для линейного. Анализ данных спицового  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  с помощью круговых диаграмм дал возможность получить последние в неискаженном виде при более высоких температурах и определить «квази-равновесные» значения диэлектрической проницаемости  $(\epsilon_0)_{\text{д.г.}}$  (рис. 6). На рис. 10 представлена зависимость  $(\epsilon_0)_{\text{д.г.}}$  от температуры, полученная для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  линейного и спицового. У линейного полимера  $(\epsilon_0)_{\text{д.г.}}$  падает с температурой вдали от  $T_{\text{ст}}$  и имеет резкий подъем при приближении к  $T_{\text{ст}}$ , когда наложение дипольно-сегментального процесса сказывается сильно.  $(\epsilon_0)_{\text{д.г.}}$  спицового полимера имеет спад с температурой и при более высоких температурах, который является продолжением зависимости  $(\epsilon_0)_{\text{д.г.}}$  от  $t$  для линейного.

Приведенные факты показывают, что в спицом  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  наблюдается тот же дипольно-групповой процесс, что и в линейном.

На рис. 11 показаны температурные зависимости  $\epsilon''^{\circ}$  и параметры распределения времени релаксации  $a_{\text{д.г.}}$ , полученного из круговых диаграмм. Значения  $a$  для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  спицового ложатся на продолжение кривой для линейного. Зависимость  $\epsilon_{\text{макс}}$  спицового и неспицового  $\Pi-t\text{-БМА}$  представляют две кривые, которые расходятся тем больше, чем выше температура. В области  $T_c$ , где сегментальное движение

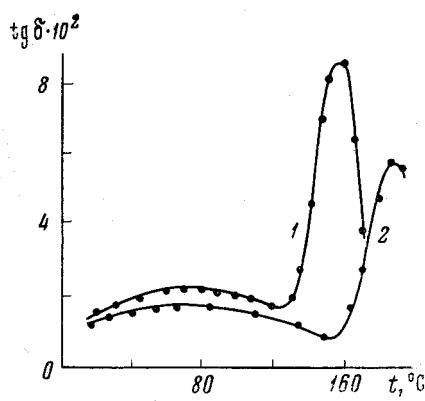


Рис. 7. Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  неспицового (1) и спицового (2)

лученного из круговых диаграмм. Для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  спицового и неспицового  $\Pi-t\text{-БМА}$  представляют две кривые, которые расходятся тем больше, чем выше температура. В области  $T_c$ , где сегментальное движение

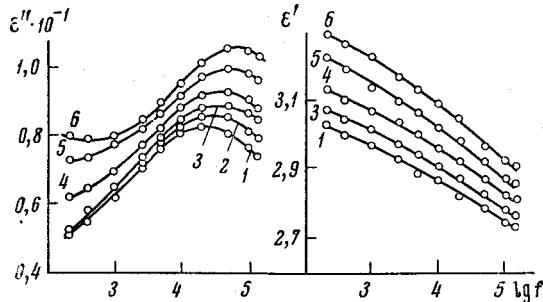


Рис. 8. Частотные зависимости  $\epsilon''$  и  $\epsilon'$  для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  спицового:  
1 — 132; 2 — 140; 3 — 144; 4 — 150; 5 — 156; 6 — 162°

молекул становится более интенсивным, рост  $\epsilon_{\text{макс}}$  с температурой становится более резким. Сравнение  $\epsilon_{\text{макс}}$  линейного и спицового  $\Pi-t\text{-БМА}$  показывает, что при одном и том же значении  $a_{\text{д.г.}}$  у первого  $\epsilon_{\text{макс}}$  больше. Понижение  $\epsilon_{\text{макс}}$  в спицом полимере происходит за счет уменьшения наложения дипольно-сегментального процесса при сдвиге его к высоким температурам. Дипольно-групповой процесс  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  имеет меньшее время релаксации и энергию активации, чем у  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$ . Из наклонов прямых рис. 9 получены значения энергии активации  $U_{\text{д.г.}} = 18 \text{ ккал/моль}$  и  $11 \text{ ккал/моль}$  для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  и  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  соответственно.

Для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$   $U_{\text{д.г.}}$  такая же как и для других полимеров ряда

ПММА [11, 12], у которых в дипольно-групповом процессе для поворота боковой группы вокруг своей оси необходим одновременный поворот небольших участков основной цепи, так как  $\alpha - \text{CH}_3$  соседнего мономерного звена мешает движению полярных боковых групп.

Для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$   $U_{\text{д.г.}}$  совпадает со значениями для атактических полимеров, у которых нет такого

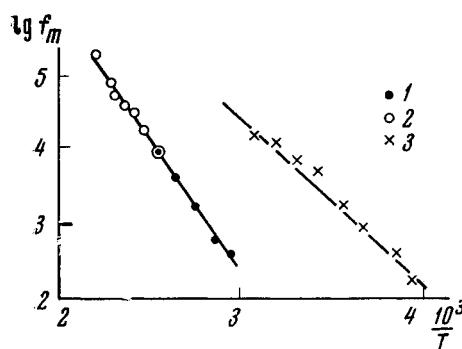


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость  $\lg f_m$  от  $1/T$  для  $\Pi-t\text{-БМА}$  атактического линейного (1),  $\Pi-t\text{-БМА}$  атактического спирального (2),  $\Pi-t\text{-БМА}$  изотактического (3)

Рис. 10. Зависимость статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  от температуры ниже  $T_{\text{ст}}$  для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  линейного (1) и спирального (2)

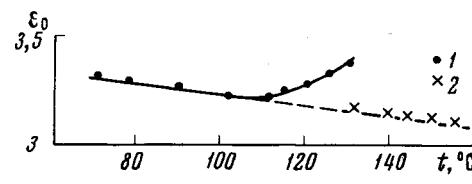


Рис. 10

стерического фактора, как группа  $\alpha - \text{CH}_3$  у основной цепи (ПМА, ПВА и т. д.) [13]. Очевидно, раздвижение групп  $\alpha - \text{CH}_3$  при спирализации уничтожает их стерическое влияние на движение бокового полярного радикала и снижает энергию активации и время релаксации дипольно-группового процесса. Механизм последнего в  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  должен быть подобен тому, что наблюдается в ПМА и ПВА, т. е. связан с движением бокового радикала без заметного участия основной цепи.

Интересно, что  $\epsilon''_{\text{макс}}$  у  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  приблизительно в два раза меньше, чем у  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$ . Параметры распределения  $\alpha_{\text{д.г.}}$ , температурная зависимость которых приведена на рис. 11, не различаются для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  и  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  при соответственных температурах. Учитывая этот факт и одинаковую полярность мономерных звеньев, можно сказать, что уменьшение величины  $\epsilon''_{\text{макс}}$   $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  указывает на меньшую величину эффективного дипольного момента, характеризующего молекулярные взаимодействия дипольно-группового процесса. Были получены эффективные дипольные моменты для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  и  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  на основании данных для дипольно-радикальных процессов.

В табл. 3 приведены значения  $(\epsilon_0)_{\text{д.г.}}$ , определенные из круговых диаграмм, построенных по данным рис. 5, и измеренные величины плотности и показателя преломления  $\mu_{\text{эфф}} = \mu_0 / g$  были рассчитаны по формуле, следующей из теории Букингейма [14] и представлены в табл. 4 при различных температурах. Из табл. 4 видно, что у  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  и  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$

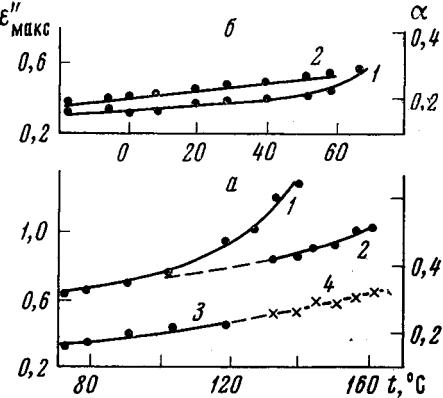


Рис. 11. Зависимость  $\epsilon''_{\text{макс}}$  и параметра распределения времен релаксации  $\alpha_{\text{д.г.}}$  от температуры: а —  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$ : 1 —  $\epsilon''_{\text{макс}} = f(t)$  для неспирального; 2 —  $\epsilon''_{\text{макс}} = f(t)$  для спирального; 3, 4 —  $\alpha_{\text{д.г.}} = \varphi(t)$  для неспирального (3) и спирального (4); б —  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$ : 1 —  $\epsilon''_{\text{макс}} = f(t)$ , 2 —  $\alpha_{\text{д.г.}} = \varphi(t)$

$\mu_{\text{eff}}$  слабо растет с температурой за счет роста фактора корреляции  $g_{\text{д.г.}}$ , так как  $\mu_0$  с температурой не меняется. При этом величины  $\mu_{\text{eff}}$  для спи-  
того и линейного  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  совпадают и также несколько увеличиваются  
с температурой. Рост  $g_{\text{д.г.}}$  с температурой можно объяснить с точки зрения  
рассмотренного выше влияния сегментального движения на движение небольших участков цепи, которое обусловливает дипольно-радикальный  
процесс в полимерах ряда ПММА. Возможно, интенсификация сегменталь-

Таблица 3

Значения  $\varepsilon_0$ ,  $n^2$  и плотности  $\rho$  для  $\Pi-t\text{-БМА}$

$\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$				$\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$			
$t, ^\circ\text{C}$	$\varepsilon_0$	$n^2$	$\rho$	$t, ^\circ\text{C}$	$\varepsilon_0$	$n^2$	$\rho$
71	3,32	2,16	1,024	--19	2,85	2,19	1,034
73	3,30	2,16	1,024	-7	2,82	2,18	1,033
90	3,28	2,15	1,023	0,5	2,81	2,18	1,031
102	3,27	2,14	1,020	8	2,80	2,17	1,028
111	3,26	2,14	1,020	20	2,79	2,17	1,028
120	3,24	2,13	1,018	29	2,80	2,17	1,027
127	3,23	2,13	1,018	40	2,81	2,16	1,027
132	3,12	2,12	1,017	51	2,83	2,15	1,025
140	3,12	2,11	1,017				
144	3,12	2,11	1,016				

Таблица 4

Величины эффективных дипольных моментов

$\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$			$\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$		
$t, ^\circ\text{C}$	$\mu_0 V \bar{g}, D$	$g_{\text{д.г.}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\mu_0 V \bar{g}, D$	$g_{\text{д.г.}}$
71	1,18	0,37	--19	0,77	0,15
78	1,18	0,37	-7	0,78	0,16
90	1,21	0,39	0,5	0,78	0,16
102	1,21	0,39	8	0,80	0,17
111	1,22	0,40	20	0,80	0,17
120	1,24	0,41	29	0,84	0,19
127	1,24	0,41	40	0,84	0,19
132	1,19	0,38	51	0,86	0,20
140	1,22	0,40			
144	1,23	0,40			

ногого движения позволяет полярной боковой группе более свободно поворачиваться не только вокруг своей оси, но и вокруг оси главной цепи и диполи расходятся на большие расстояния, что ослабляет молекулярные взаимодействия. Сравнение величин  $g_{\text{д.г.}}$   $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$  и  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  в табл. 4 показывает, что у последнего эта величина в два раза меньше. Как описано выше, в полимерах ряда ПММА дипольно-групповой процесс имеет сложный характер и захватывает большие группы атомов при имеющейся подвижности в основной цепи.  $g_{\text{д.г.}}$  таких полимеров обычно велико (0,4–0,6). Из табл. 2 видно, что это справедливо и для  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{ат}}$ , как представителя данного ряда.

Понижение  $g_{\text{д.г.}}$  у  $\Pi-t\text{-БМА}_{\text{из}}$  не совсем понятно. Оно могло бы происходить при уменьшении подвижности в основной цепи [8], но мы видели ранее, что этого нет. Нет достаточно данных и в настоящей работе, чтобы определить причины усиления корреляции диполей в изотактическом полимере.

В П-*t*-БМА<sub>из</sub>  $g_{д.г.}$  и  $U_{д.г.}$  имеют те же значения, что и в полимерах, в которых дипольно-групповой процесс обусловлен более элементарным актом. Этот факт также подтверждает, что механизм дипольно-групповых потерь в П-*t*-БМА<sub>из</sub> отличен от П-*t*-БМА<sub>ат</sub>.

## Выводы

Показано уменьшение времен релаксации и кажущейся энергии активации дипольно-сегментального и дипольно-группового процессов в изотактическом третичном полибутилметакрилате по сравнению с атактическим. Данный результат связывается с увеличением свободы вращения в макромолекуле за счет ослабления стерического влияния боковых групп при спирализации молекулы.

В случае дипольно-группового процесса такое ослабление стерического влияния группы  $\text{CH}_3$  в  $\alpha$ -положении на полярный боковой радикал соседнего мономерного звена приводит к тому, что механизм данного процесса в изотактическом полимере становится отличным от механизма в атактическом полимере.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
31 XII 1965

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 619, 1960.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Высокомолек. соед., 4, 1479, 1962.
- Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Кольцов, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 3, 290, 1961.
- H. A. Pohl, R. Baskai, W. Purcell, J. Phys. Chem., 64, 1701, 1960.
- J. A. Shetter, J. Polymer Sci., B1, 209, 1963.
- J. D. Stroupl, R. E. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2341, 1958.
- Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Высокомолек. соед., 7, 866, 1965.
- W. R. Purcell, C. R. Smyth, J. Polymer Sci., 47, 321, 1960.
- У. Вацман, Н. Шрайбер, К. Тессма, Makromolek. Chem., 36, 81, 1959.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии, 30, 895, 1958.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физ., 28, 132, 1958.
- Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 542, 1959.
- Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., 5, 1091, 1963.
- A. P. Buckingham, Proc. Roy. Soc., A238, 255, 1956.

## STUDY OF DIPOLE RELAXATION AND POLARIZATION IN STEREOREGULAR POLY-TERT-BUTYLMETHACRYLATE

G. P. Mikhaylov, L. V. Krasner

### Summary

Study of dipole-segmental relaxation in isotactic poly-tert-butylmethacrylate (P-*t*-BMA) has shown that relaxation time and activation energy in this polymer are decreased comparing to atactic one. From the data on polarization and correlation Kirkwood's factor ( $g$ ) it is established weakening of dipole interaction in isotactic polymer that is related to weakeing of steric effect of  $\text{CH}_3$  groups in chain at its spiralization study of dipole-group relaxation and polarization in atactic and isotactic P-*t*-BMA shows that in stereoregular polymer due to weakening of stereo-effects of  $\text{CH}_3$  groups the mechanism of dipole-group process differs from that in aractic polymer.