

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 12

1967

УДК 678.744:678.01:53

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА  
И КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДАХ  
В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

**Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Андреева**

В настоящее время при исследовании размеров макромолекул [1—3], инфракрасных [4] и ультрафиолетовых спектров [5], а также спектров ядерного магнитного резонанса полимеров в растворе [6] указывается на аномальное изменение ряда параметров в некотором температурном интервале и высказываются предположения об изменении внутримолекулярного взаимодействия и возможных конформационных переходах. Указанные выше исследования систематически проводились на полистироле, полиметилметакрилате и поли- $\beta$ -винилнафталине [7]. Однако до настоящего времени трудно дать однозначную интерпретацию наблюдаемым явлениям.

В связи с этим целесообразно привлечение различных методов исследования молекулярного взаимодействия в полимерах, которые позволяют получить новую информацию о конформационных превращениях в изолированной полимерной цепи.

Изучение дипольных моментов широкого класса полимеров различной структуры показало, что величина эффективного дипольного момента отражает условия вращения полярной группы [8]. Отличие эффективного дипольного момента на одно мономерное звено в полимере от дипольного момента свободной мономерной единицы связано с корреляцией в ориентации соседних диполей, которая определяется заторможенностью внутреннего вращения, т. е. внутримолекулярным взаимодействием. С этой точки зрения исследование эффективных дипольных моментов полимеров в широком температурном интервале представляет несомненный интерес при исследовании конформационных превращений в полимерной цепи.

Наиболее интересным является исследование стереорегулярных полимеров, так как в этих системах из-за большей молекулярной упорядоченности по сравнению с атактическими полимерами явления конформационных переходов должны быть выражены наиболее четко.

В данной работе было проведено изучение эффективных дипольных моментов атактического и изотактического полиметилметакрилата ПММА в интервале 10—90°.

**Методика эксперимента**

Определение дипольных моментов проводили на основании результатов измерения концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов полимеров в толуоле, концентрацию которых изменяли от 0,5 до 2 %. Расчет проводили по формуле [9]

$$\mu_{\text{эфф}} = 0,0128 \cdot [(P_{\infty} - R)T]^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\mu_{\text{эфф}}$  — эффективный дипольный момент на мономерное звено;  $P_{\infty}$  — мольная поляризация при бесконечном разбавлении;  $R$  — мольная рефрак-

ция;  $T$  — абсолютная температура. Величину поляризации  $P_\infty$  рассчитывали по формуле, приведенной к бесконечному разбавлению:

$$P_\infty = \frac{3av_0}{(\varepsilon_0 + 2)^2} M + (v_c + \beta) \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} M, \quad (2)$$

где  $M$  — молекулярный вес мономерного звена;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость раствора при бесконечном разбавлении;  $v_0$  — удельный объем при бесконечном разбавлении;  $a = d\varepsilon/dw_2$  — определяется из зависимости диэлектрической проницаемости раствора от весовой концентрации;  $\beta = dv/dw_2$  — определяется из зависимости удельного объема раствора от концентрации.

Диэлектрическую проницаемость измеряли на мостах типа МЛЕ-1 и Тесла ВМ-400 в специально сконструированном для измерений в широком интервале температур стеклянном цилиндрическом конденсаторе с тремя платиновыми электродами.

Определение удельного объема проводили при помощи капиллярного цикнометра, который был модифицирован для проведения измерений при разных температурах.

Методика измерения дипольного момента в широком интервале температур была проверена при изучении хлорбензола. Величина дипольного момента молекулы хлорбензола не должна меняться в широком интервале температур. В таблице приведены экспериментальные данные, на основании которых были рассчитаны по формулам (1) и (2) дипольные моменты от 20 до 90°. Как видно из таблицы, дипольный момент хлорбензола остается постоянным в исследуемой области температур, что позволяет считать правильной используемую нами методику определения дипольного момента в данном интервале температур.

#### Температурная зависимость дипольного момента хлорбензола в (толуоле)

| $T, {}^\circ C$ | $(\frac{d\varepsilon}{dw_2})_{w_2=0}$ | $-(\frac{dv}{dw_2})_{w_2=0}$ | $\mu (D)$ |
|-----------------|---------------------------------------|------------------------------|-----------|
| 20              | 2,25                                  | 0,28                         | 1,49      |
| 40              | 2,05                                  | 0,28                         | 1,50      |
| 60              | 1,8                                   | 0,30                         | 1,49      |
| 80              | 1,72                                  | 0,31                         | 1,51      |
| 95              | 1,57                                  | 0,33                         | 1,49      |

в данном полимере около 90% \*\*. Образцы полимеров переосаждали из их бензольных растворов метанолом и сушили до постоянного веса в вакууме. Использованные в работе растворители сушили над  $P_2O_5$  и перегоняли перед проведением измерений.

#### Обсуждение результатов

На рисунке приведены температурные зависимости  $(d\varepsilon/dw_2)_{w_2=0}$  и  $-(dv/dw)_{w_2=0}$  атактического и изотактического ПММА в толуоле. Как видно из рисунка, характер изменения этих параметров и дипольных моментов в зависимости от температуры для полимеров атактической и изотактической структуры различен. Для атактического ПММА наблюдается линейное изменение величины  $(d\varepsilon/dw_2)_{w_2=0}$  с повышением температуры, что соответствует постепенному увеличению дипольного момента в данном температурном интервале. Изменение дипольного момента, наблюдаемое в данной работе, хорошо согласуется с результатами, полученными в рабо-

\* Изотактический ПММА был получен в лаборатории А. А. Короткова.

\*\* Спектры ЯМР высокого разрешения изотактического ПММА в растворе хлороформа были получены А. И. Кольцовым.

те [10]. Зависимость  $(de / dw_2)_{w_2=0}$  для изотактического ПММА характеризуется резким изменением наклона прямой в области температур  $\sim 50^\circ$ . В отличие от атактического ПММА, где наблюдается монотонное изменение дипольных моментов, в изотактическом ПММА можно выделить три характерные области изменения дипольного момента. До  $25^\circ$  дипольный момент изотактического ПММА больше дипольного момента атактического полимера, и величина его почти не меняется при повышении температуры. В интервале  $25-50^\circ$  дипольный момент уменьшается и в дальнейшем его величина слабо увеличивается при повышении температуры.

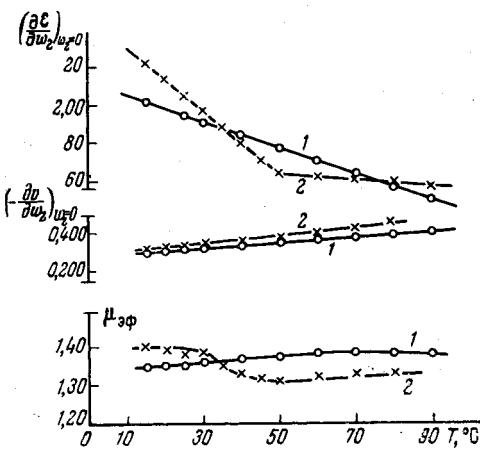
Исходя из изложенных выше представлений о связи дипольного момента с внутренним вращением полярных групп в полимерной цепи, можно считать, что характер температурной зависимости дипольного момента отражает изменение внутримолекулярной корреляции в ориентации полярных групп в данном температурном интервале. С этой точки зрения, учитывая различия в конформации регулярного и нерегулярного ПММА, отличие в температурной зависимости дипольного момента не является неожиданным. Увеличение дипольного момента при повышении температуры в атактическом ПММА можно объяснить изменением внутримолекулярного близкодействия. Повышение температуры уменьшает разность энергий различных поворотных изомеров, что ослабляет заторможенность внутреннего вращения. Это в свою очередь должно приводить к уменьшению корреляции в ориентации полярных групп и постепенному увеличению дипольных моментов.

В то же время аномальную температурную зависимость дипольного момента изотактического ПММА следует рассматривать в совокупности с результатами исследований в растворе другими структурными методами.

Исследование спектров ЯМР в растворах изотактического и синдиотактического ПММА, проведенное в интервале  $35-90^\circ$  [6], показало существенное различие в температурной зависимости изменения полуширины изотактического пика  $\alpha$ -метильных групп по сравнению с синдиотактическим. Наиболее сильное уменьшение полуширины изотактического пика  $\alpha$ -метильных групп в изотактическом полимере наблюдается в интервале  $35-60^\circ$ .

Данные по исследованию УФ-спектров растворов изотактического и синдиотактического ПММА в интервале  $10-70^\circ$  [5] привели авторов к заключению о возможных конформационных переходах в области  $40-50^\circ$ , связанных с переходом из одной спиральной конформации в другую (спираль  $S_1$  и  $S_2$ ). Результаты изучения дипольных моментов, проведенного в данной работе, показывают аномальное изменение  $(de / dw_2)_{w_2=0}$  и эффективного дипольного момента в том же температурном интервале  $40-50^\circ$ .

Таким образом, учитывая наблюдаемое различными методами изменение ряда параметров в растворах изотактического ПММА в данном температурном интервале, можно считать, что температурная зависимость дипольного момента изотактического ПММА отражает конформационный переход в изолированной полимерной цепи.



Температурная зависимость параметров  $(de / dw_2)_{w_2=0}$ ,  $(dv / dw_2)_{w_2=0}$  и эффективного дипольного момента ( $\mu$ ) атактического (1) и изотактического (2) ПММА в толуоле

В настоящее время необходимо провести расчет дипольных моментов спиральных структур ПММА типа 5<sub>1</sub> и 5<sub>2</sub>. Сопоставление этих величин и дипольных моментов, полученных в данной работе при температурах ниже и выше 40°, позволит более детально проанализировать наблюдаемое явление.

### Выводы

Проведенное исследование дипольных моментов изотактического и атактического полиметилметакрилата в растворах толуола показало, что зависимость дипольного момента от температуры различна для полимера изотактической и атактической структуры. Характер изменения дипольного момента изотактического полиметилметакрилата свидетельствует о возможном конформационном переходе в области температур ~ 40°.

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. Reiss, H. Benoit, Compt. rend. Acad. Sci., **253**, 268, 1962.
2. W. Krigbaum, F. Mark, Makromolek. Chem. **65**, 101, 1964.
3. K. Okano, N. Jamaguchi, Reports on progressin. Polymer Physic in Japan, **9**, 19, 1963.
4. M. Takeeda, K. Jimura, S. Ochnioi, J. Polymer Sci., **B4**, 155, 1966.
5. M. Alagni, P. de Santis, J. Polymer Sci., **B2**, 928, 1964.
6. J. Kato, A. Nishioka, J. Polymer Sci., **B3**, 739, 1965.
7. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., **8**, 4316, 1966.
8. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Успехи физ. наук, **24**, 3, 1961.
9. J. Halverstadt, W. Kumler, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2988, 1942.
10. A. Roig, A. Horta, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 472.

---

### TEMPERATURE DEPENDENCE OF DIPOLE MOMENT AND CONFORMATION TRANSITIONS IN POLYMETHYLMETHACRYLATE

[ **G. P. Mikhailov** ], **L. L. Burshtein**, **T. P. Andreeva**

#### Summary

Temperature dependences of dipole moments of atactic and isotactic polymethylmethacrylate (PMMA) has been studied. Dipole moment of atactic PMMA increases with temperature from 10 to 90°C, the one of isotactic PMMA anomalously decreases with temperature in the range 30–50°C. The latter fact points on the possible conformation transition in that temperature region.