

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 4

УДК 678.744:678.01:53

ЭФФЕКТИВНЫЕ ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ  
ПОЛИДИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ*C. T. Барсамян*

Дипольные моменты изолированной молекулы, как впервые доказал П. Дебай [1], позволяют сделать ряд заключений о строении молекул. Определение эффективных дипольных моментов ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) мономерных звеньев макромолекул полимера в разбавленных растворах в неполярных растворителях дает ценную информацию о гибкости цепи как целого, о внутреннем вращении соседних мономерных звеньев макромолекулы [2] и привесков внутри этих звеньев [3, 4], а также о дипольном взаимодействии между полярными мономерными звеньями макромолекулы [5, 6]. Эти свойства характеризуются параметром корреляции ( $g$ ), учитывающим изменения дипольного момента изолированного мономерного звена. В конденсированной полимерной среде

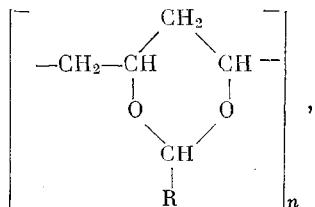
$$\sqrt{g} = \mu_{\text{эфф}} / \mu, \quad (1)$$

где  $\mu$  — дипольный момент мономерного звена в конденсированной среде, учитывающий дополнительный индуцированный дипольный момент окружающей среды. Эта величина в зависимости от дипольного момента изолированной молекулы  $\mu_0$  в среднем определяется при помощи формулы Онзангера [7]:

$$\mu = \mu_0 \frac{n^2 + 2}{3} \cdot \frac{2\epsilon + 1}{2\epsilon + n^2}, \quad (2)$$

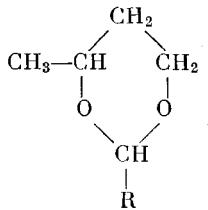
где  $n$  и  $\epsilon$  — соответственно, показатель преломления и статическая диэлектрическая проницаемость конденсированной среды.

В этой работе приводятся результаты исследования эффективных дипольных моментов для трех гомологов ряда полидивинилацеталей: полидивинилформали (ПДВФ), полидивинилэтилаля (ПДВЭ), полидивинилбутираля (ПДВБ) с замещением на 100% ацетальными группами [8]. Мономерное звено этих полимеров имеет следующую структурную формулу:



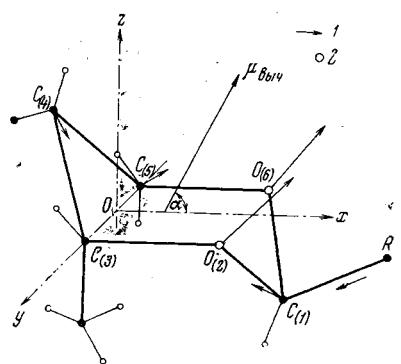
где  $R = H, CH_3, C_3H_7$ , соответственно, для ПДВФ, ПДВЭ и ПДВБ. С целью определения дипольного момента изолированного мономерного звена, измерены дипольные моменты модельных веществ [9], имеющих химическую структуру, подобную мономерным звеньям цепи полимера со струк-

турной формулой:



где  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7$ .

По аналогии «кресловидной» конформации *цикло-1,3-диметилциклогексана* в экваториальном расположении метильных групп [10] (эта конформация должна быть энергетически более выгодной и устойчивой по отношению к аксиальному расположению метильных групп, относительно кольца циклогексана) построена наивыгоднейшая конформация для модельных соединений мономерных звеньев полидивинилацеталей (рисунок). На рисунке указаны суммы от



К расчету дипольного момента модельных звеньев полидивинилацеталей:

1 — векторы дипольных моментов; 2 — атомы водорода

величины дипольных моментов модельных соединений находятся в хорошем согласии. Необходимо отметить, что при вычислении дипольных моментов молекул не учтены индукционные эффекты, в основном со стороны атомов кислорода и ориентационные эффекты привесков [11, 12]. Очевидно, что эти эффекты уменьшают вычисленные дипольные моменты молекул.

Для эффективных дипольных моментов мономерных звеньев макромолекул полимеров был применен метод расчета, данный Михайловым и Бурштейн [6].

$$\begin{aligned}
 \mu_{\text{эфф}}^2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (\mu^2 g) = & \frac{kT}{4\pi N_A} \left\{ \frac{(2\epsilon_0 + 1)(\epsilon_0 - 1)}{\epsilon_0} \left[ M_1 \left( \frac{dv}{dx_2} \right)_{x_2=0} + \right. \right. \\
 & + M_2 v_0 - M_1 v_0 \left. \right] + M_1 v_0 \frac{2\epsilon_0^2 + 1}{\epsilon_0} \left( \frac{de}{dx_2} \right)_{x_2=0} - \\
 & - \frac{2(\epsilon_0^2 - 1)}{\epsilon_0^2} \left( \frac{de}{dx_2} \right)_{x_2=0} \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} v + \\
 & + \frac{(2\epsilon_0 + 1)(\epsilon_0 + 2)}{\epsilon_0} \left[ \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} V_1 - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} V_2 \right] \right\}, \tag{3}
 \end{aligned}$$

Таблица 1

**Межатомные расстояния, дипольные моменты и валентные углы некоторых химических связей**

Связи, углы и направления дипольного момента	Межатомные расстояния, Å	Валентные углы	Дипольные моменты, D	Примечание
C—C	1,52	—	0	Случай
∠ CCC	—	109°28'	—	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
C≡H	1,09	—	0,4	—
C≡R	1,55	—	0,4	R=CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , и C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
C≡O	1,42	—	1,12	Случай
∠ COC		111°	—	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O

где  $\epsilon_0$ ,  $v_0$  — диэлектрическая проницаемость и удельный объем раствора при бесконечном разбавлении;  $M$  — молекулярный вес мономерного звена;  $n$  — показатель преломления;  $V$  — мольный объем;  $x_2$  — мольная доля полимера в растворе;  $N_A$  — число Авогадро. Индексы 1 и 2 относятся к растворителю и полимеру, соответственно. Этим же методом рассчитывается дипольный момент изолированных молекул модельных соединений, так как в разбавленных растворах в неполярных растворителях отсутствуют дипольные взаимодействия между полярными молекулами (пренебрегая взаимодействием молекул неполярного растворителя с полярными молекулами вещества).

Свойства всех изучаемых веществ приведены в табл. 4. Для определения дипольных моментов веществ были определены зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов веществ в бензole от концентрации (табл. 5). Из концентрационных зависимостей растворов в бензole были определены  $\epsilon_0$ ,  $v_0$ ,  $(dv/dx_2)_{x_2=0}$  и  $(d\epsilon/dx_2)_{x_2=0}$ . Все вышеприведенные данные веществ\* (табл. 4 и 5) определены при  $20 \pm 0,2^\circ$ , согласно методикам измерений, описанным в работах [13, 14]. Результаты всех расчетов ( $\mu_0$ ,  $\mu$ ,  $\mu_{\text{эфф}}$  и  $g$ ) приведены в табл. 3.

Таблица 2

**Вычисленные дипольные моменты модельных соединений**

Эмпирическая формула модельного соединения	$\mu_{\text{выч.}}, D$	$\alpha, {}^\circ$
C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sub>7</sub> — H	2,55	60
C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sub>7</sub> — CH <sub>3</sub>	2,20	63
C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sub>7</sub> — C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2,20	63

Таблица 3

**Дипольные моменты и факторы корреляции полидивинилакеталей и их моделей**

Полидивинилацетали и их модели	$\mu_0, D$	$\mu_{\text{эфф}}, D$	$\mu, D$	$g$
ПДВФ	--	1,48	--	0,29
ПДВЭ	--	1,48	--	0,36
ПДВБ	--	1,42	--	0,34
Модель звена ПДВФ	2,37	--	2,75	--
Модель звена ПДВЭ	2,11	--	2,46	--
Модель звена ПДВБ	2,10	--	2,44	--

Близость значений  $\mu_{\text{эфф}}$  для данных представителей полидивинилацеталей, в пределах ошибки эксперимента ( $\Delta\mu_{\text{эфф}} = \pm 0,02 D$ ), свидетельствует о сходстве условий внутреннего вращения в этих полимерах в независимости от строения R. Этот эффект подтверждается также сходством значений для найденных  $g$  в пределах ошибки эксперимента.

\* Вещества синтезированы в лаборатории полимеризации и поликонденсации Института органической химии АН АрмССР.

Таблица 4

## Некоторые физические константы полидивинилацеталей и модельных соединений

Полидивинилацетали и их модели	$d_4^{20}$	M	$\epsilon'$	n	$\epsilon_0$	$v_0$	$(dv/dx_2)_{x_2=0}$	$(d\epsilon/dx_2)_{x_2=0}$
ПДВФ	1,2000	100	--	1,5000	2,281	1,1395	--0,59	3,06
ПДВЭ	1,0600	114	--	1,4960	2,286	1,1378	--0,498	3,04
ПДВБ	1,0866	142	--	1,4975	2,284	1,1382	--0,41	2,39
Модель звена ПДВФ	0,9733	102	2,983	1,4132	2,284	1,1404	--0,19	6,70
Модель звена ПДВЭ	0,9464	116	2,812	1,4148	2,231	1,1391	--0,12	5,28
Модель звена ПДВБ	0,9100	144	2,801	1,4214	2,232	1,1385	--0,06	4,98

Таблица 5

Диэлектрическая проницаемость, удельный объем растворов полидивинил-  
ацеталей и модельных соединений в зависимости от концентрации

ПДВФ			ПДВЭ			ПДВБ		
$x_2$	$\epsilon$	$v$	$x_2$	$\epsilon$	$v$	$x_2$	$\epsilon$	$v$
0,0	2,283	1,1385	0,0	2,283	1,1395	0,0	2,283	1,1395
0,00752	2,304	1,1350	0,00721	2,307	1,1348	0,00201	2,289	1,1373
0,01114	2,314	1,1327	0,01108	2,320	1,1329	0,00380	2,293	1,1367
0,01593	2,331	1,1304	0,01660	2,337	1,1298	0,00691	2,301	1,1350
0,02203	2,342	1,1264	0,02500	2,357	1,1280	0,01306	2,313	1,1325
Модель звена ПДВФ			Модель звена ПДВЭ			Модель звена ПДВБ		
0,0	2,283	1,1395	0,0	2,283	1,1395	0,0	2,283	1,1395
0,0161	2,390	1,1373	0,01740	2,371	1,1370	0,00607	2,320	1,1381
0,0231	2,436	1,1361	0,02306	2,400	1,1363	0,01930	2,379	1,1375
0,0335	2,511	1,1336	0,03780	2,459	1,1345	0,02740	2,419	1,1370
0,0426	2,571	1,1328	0,04940	2,542	1,1331	0,03750	2,469	1,1364
0,0699	2,753	1,1235	—	—	—	—	—	—

Из данных табл. 3 можно сделать вывод, что  $g$  для данного класса полимеров равно 0,3, и такое малое значение по сравнению с  $g$  для гомологических рядов полимеров, полученных ранее (для атактических полигалогеностиролов  $g = 0,42-0,56$  [15-17] и для поливинилхлорида  $g = 0,66-0,72$  в зависимости от молекулярного веса [18]), по-видимому, может быть связано с наличием циклов в цепи макромолекулы. Последний объясняется тем, что диполи монозвеньев полимеров находятся непосредственно в 1,3-диоксановых циклах, и их ориентация под воздействием электрического поля сопровождается большой кооперативностью, т. е. совместно с перемещением сегментов основной цепи, как в случае поляризации цепочек поливинилхлорида [19].

Интересны также результаты измерения значений дипольных моментов модельных соединений. Из данных табл. 3 видно, что с увеличением бокового радикала от  $-H$  до  $-CH_3$  уменьшается дипольный момент изолированной молекулы, а дальнейший рост длины радикала группой  $-CH_2-$  не сказывается на значениях  $\mu_0$ . Такой эффект наблюдается в многочисленных исследованиях, как например, в некоторых гомологических рядах с возрастанием длины нормального алкильного радикала, начиная от  $n$ -пропила, дипольный момент почти не меняется из-за ослабления индукционного эффекта радикала [6, 12]. Это подтверждается при рассмотрении конформации моделей мономерных молекул по значениям  $\mu_{\text{выч}}$  (табл. 2). Такой индукционный эффект радикала в полимере уже исчезает, так как появляются корреляции между соседними монозвеньями в макромолекуле, как отмечалось выше.

Автор искренне благодарит С. Г. Мацояна за замечания, сделанные им при прочтении рукописи, и за представление веществ, исследованных в данной работе.

## Выводы

1. Определены эффективные дипольные моменты и факторы корреляции монозвеньев макромолекул первых трех представителей полидивинил-ацеталей в разбавленных растворах.

2. Показано, что наибольшая жесткость цепей полидивинилацеталей по сравнению с обычными винильными вызвана наличием жестких элементов — 1,3-диоксановых циклов в их основной цепи. Величина алкильных радикалов не влияет на факторы корреляций индивидуальных макромолекул полидивинилацеталей.

Центральная научно-исследовательская  
физико-техническая лаборатория АН АрмССР

Поступила в редакцию  
4 I 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. Дебай, Т. Закк, Теория электрических свойств молекул, Изд. иностр. лит., 1936.
2. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 24, 1998, 1954.
3. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физ., 27, 2744, 1957.
4. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физ., 27, 2762, 1957.
5. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Ж. техн. физ., 27, 688, 1957.
6. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Ж. техн. физ., 27, 694, 1957.
7. L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc., 58, 486, 1936.
8. С. Т. Барсамян, Л. С. Толапчян, В. Н. Пикалова, Докл. АН АрмССР, 40, 101, 1965.
9. Н. М. Kocharyan, С. Т. Барсамян, С. Г. Мацоян, В. Н. Пикалова, Л. С. Толапчян, М. Г. Восканян, Изв. АН АрмССР, серия химич. наук, 18, 441, 1965.
10. У. Добен, К. Питтнер, Конформационный анализ, Пространственные эффекты в органической химии, Изд. иностр. лит., 1960.
11. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН ССР, 1957.
12. К. Д. Неницеску, Органическая химия, т. I, Изд. иностр. лит., 1962.
13. Н. М. Коcharian, С. Т. Барсамян, В. Н. Пикалова, Докл. АН АрмССР, 38, 295, 1964.
14. Н. М. Коcharian, С. Г. Мацоян, С. Т. Барсамян, Л. С. Толапчян, Н. М. Морлян, Докл. АН АрмССР, 37, 7, 1963.
15. К. З. Фаттахов, Ж. техн. физ., 24, 1401, 1954.
16. P. Debye, F. Bische, J. Chem. Phys., 19, 589, 1951.
17. A. Katera, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., 70, 118, 1949.
18. R. J. W. Le Feuvre, K. M. S. Sundaram, J. Chem. Soc., 1962, 1494.
19. Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 875, 1955.

## EFFECTIVE DIPOLE MOMENTS OF POLYDIVINYLACETALS

S. T. Barsamyan

### Summary

Effective dipole moments ( $\mu_{et}$ ) and correlation factors ( $g$ ) of monounits polydivinylformal, polydivinylethanal and polydivinylbutyral macromolecules have been determined in diluted benzene solutions. The value of  $g = 0,3$  is quite small in comparison with the earlier studied homological series of polymers that is probably related to presence of rigid elements such as 1,3-dioxane rings in the main chain. The viscosity of  $\mu_{et}$  and  $g$  values for the given polymers goes in favour of similarity of the internal rotation in the polymer chains regardless the radical nature.