

УДК 678.01:53

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНОГО ЗВЕНА
НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ
В СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

[Г. П. Михайлов], Л. В. Краснер

В работах [1—3] проведено изучение молекулярной дипольной релаксации стереорегулярных полимеров ряда полиметилметакрилата (ПММА). Для тех же полимеров было определено изменение молекулярных взаимодействий методом изучения эффективных дипольных моментов в растворе [4, 5]. Полученные результаты показали отличие в характере диполь-

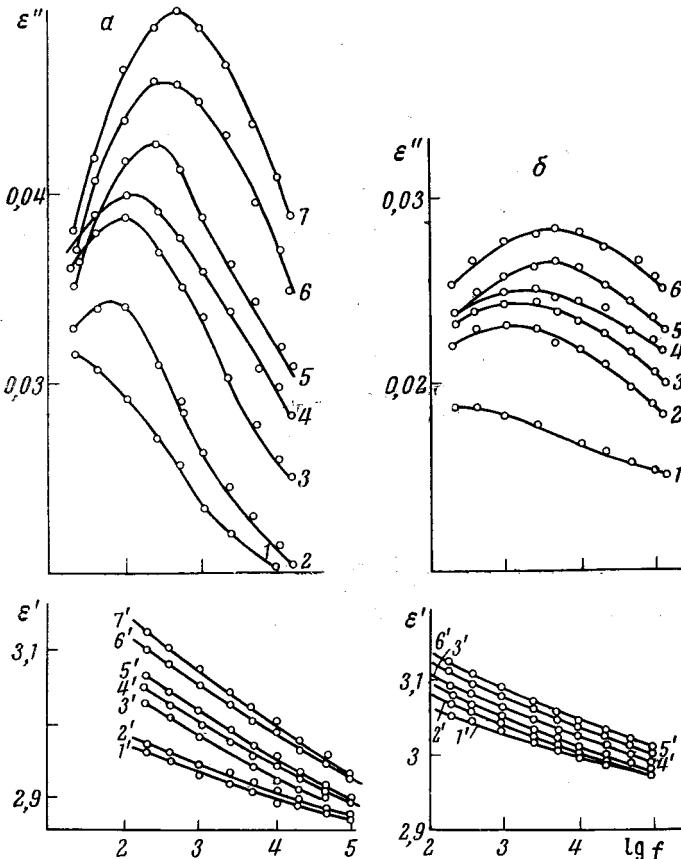


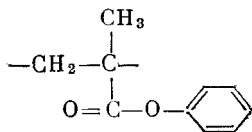
Рис. 1. Частотные зависимости дипольно-групповой релаксации атактического (a) и изотактического (b) ПММА:

a — 1, 1' — 55; 2, 2' — 67; 3, 3' — 87; 4, 4' — 90; 5, 5' — 104; 6, 6' — 115; 7, 7' — 120°; б — 1, 1' — 45; 2, 2' — 51; 3, 3' — 58; 4, 4' — 63; 5, 5' — 72; 6, 6' — 78°

ной релаксации и молекулярных взаимодействий для полиметакрилатов стереорегулярного строения.

В этой работе была изучена диэлектрическая релаксация и поляризация полифенилметакрилата (ПФМА) атактической и изотактической структур и сделано обобщение данных для ряда исследованных ранее полиметакрилатов изотактического строения [3].

Мономерное звено
ПФМА имеет структурную формулу:



ПФМА отличается от ранее изученных полиметакрилатов тем, что его боковая группа имеет больший объем при той же полярности. На рис. 1, 2 приведены частотные зависимости ϵ'' и ϵ' для атактического и изотактического ПФМА при различных температурах. Полученные на основании этих кривых зависимости $\lg f_{\max}$ от $1/T$ (рис. 3) показывают, что в изотактическом полимере наблюдаются меньшие значения времен релаксации и энергии активации дипольно-сегментального ($\tau_{d.c}$ и $U_{d.c}$) и дипольно-группового процессов ($\tau_{d.g}$ и $U_{d.g}$). Параметр распределения a , определенный по методу круговых диаграмм, приведен на рис. 4. Пунктирной линией соединены температуры, при которых наблюдается одинаковое наибольшее время релаксации в атактическом и изотактическом полимерах. Можно видеть, что величина $a_{d.c}$ при соответственных температурах выше у изотактического ПФМА, что связано с более узким распределением $\tau_{d.c}$. В стеклообразном состоянии $a_{d.g}$ изотактического и атактического ПФМА отличаются мало. Значения эффективных дипольных моментов были получены таким же образом, как это сделано в работе [3] для поли-трет-бутилметакрилата (П-трет-БМА). Сравнение данных работы [3] для П-трет-БМА с полученными для ПФМА показывает, что изменения вели-

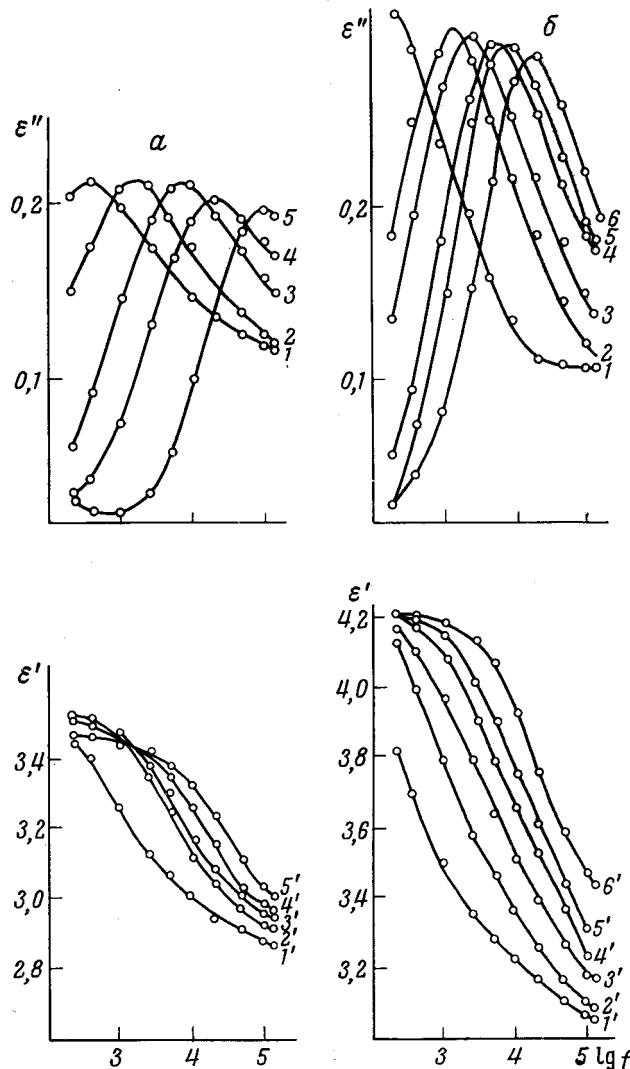


Рис. 2. Частотные зависимости дипольно-сегментальной релаксации атактического (а) и изотактического (б) ПФМА:

$a - 1, 1' - 158; 2, 2' - 165; 3, 3' - 180; 4, 4' - 187; 5, 5' - 194; b - 1, 1' - 117, 2, 2' - 126; 3, 3' - 131; 4, 4' - 136;$

$5, 5' - 140; 6, 6' - 146^\circ$

а $a_{d.c}$ при соответственных температурах выше у изотактического ПФМА, что связано с более узким распределением $\tau_{d.c}$. В стеклообразном состоянии $a_{d.g}$ изотактического и атактического ПФМА отличаются мало. Значения эффективных дипольных моментов были получены таким же образом, как это сделано в работе [3] для поли-трет-бутилметакрилата (П-трет-БМА). Сравнение данных работы [3] для П-трет-БМА с полученными для ПФМА показывает, что изменения вели-

чи, характеризующих релаксационные процессы в изотактических полимерах, идентичны.

На основании изучения молекулярной релаксации диэлектрическим методом в работах [1—3] можно рассмотреть класс атактических и изо-

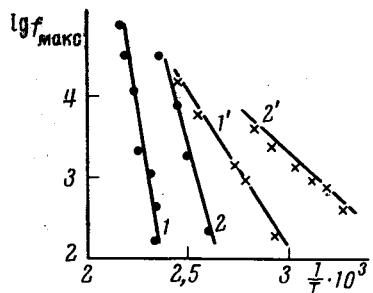


Рис. 3. Зависимость $\lg f_{\max}$ от $1/T$ для ПФМА атактической (1, 1') и изотактической (2, 2') структур

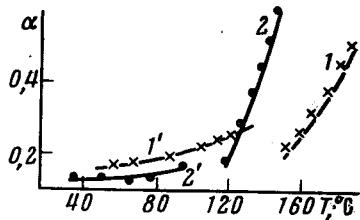


Рис. 4. Зависимость параметра распределения времен релаксации α для ПФМА атактической (1, 1') и изотактической (2, 2') структур

тактических полиметакрилатов с различным строением боковой полярной группы и установить некоторые закономерности, связанные с изменением микроструктуры макромолекул. В рассматриваемых полимерах

химическое строение бокового молярного радикала менялось таким образом, что полярность его оставалась неизменной, а масса и объем увеличивались в направлении ПММА → П-*n*-БМА → П-*трет*-БМА → ПФМА.

На рис. 5 представлен сводный график для температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь для всех сравниваемых атактических и изотактических полимеров. Почти для всех полимеров наблюдаются две области, где $\operatorname{tg} \delta$ проходит через максимум. Известно, что для полимеров этого типа область максимума при высоких температурах связана с сегментальным движением, область максимума ниже T_c связана с движением бокового радикала вместе с некоторыми участками основной цепи. Из рис. 5 видно, что сдвиг областей максимумов к более низким температурам для данного ряда общий. Сравнение зависимостей $\lg f_{\max}$ от $1/T$ для полимеров в рассмотренных выше работах и для ПФМА дает возможность заключить, что основным результатом является уменьшение времени релаксации дипольно-сегментального и дипольно-группового процессов у изотактических полиметакрилатов.

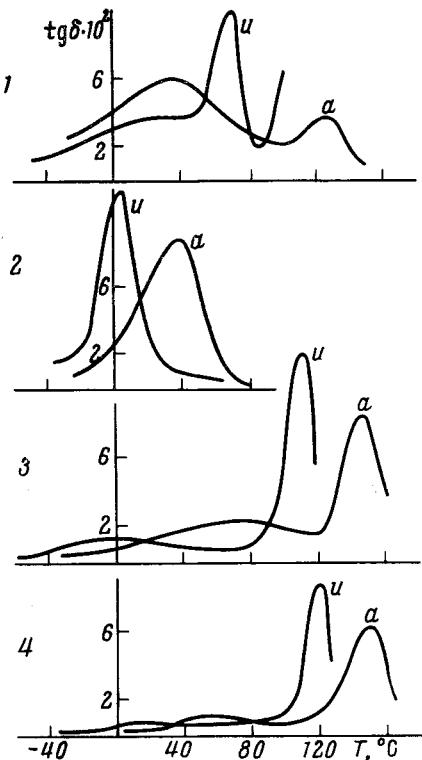


Рис. 5. Сравнительные температурные зависимости атактических (а) и изотактических (и) полиметакрилатов:

1 — ПММА, $f = 20 \text{ эз}$; 2 — П-*n*-БМА, $f = 20 \text{ эз}$; 3 — П-*трет*-БМА, $f = 200 \text{ эз}$; 4 — ПФМА, $f = 200 \text{ эз}$

температуру стеклования (T_c) энергий активации (U), параметров распределения (α) и эффективных дипольных моментов ($\mu_{\text{эфф}}$) для изученного ряда полимеров.

Каждая энергия активации характеризует скорость изменения $\tau_{d.c}$ с температурой. Большие значения этой величины могут свидетельствовать о кооперативности процесса сегментального движения полимеров. Большим числом экспериментов установлено, что эта величина весьма чувствительна к строению мономерного звена и всей макромолекулы.

Значения T_c , U , α и $\mu_{\text{эфф}}$ ряда полиметакрилатов атактического (ат) и изотактического (из) строения

Полимеры	T_c , °C		$U_{d.c}$, ккал/моль		$(U_{d.c} - U_{d.c})_{\text{ат}}$, %		$U_{d.c}$, ккал/моль		$\psi_{\text{эфф}}$, D		$(\mu_{\text{эфф}} - \mu_{\text{эфф}}^{\text{ат}})$, %		$\alpha_{d.c}$		$\alpha_{d.g}$	
			ат	из	ат	из	ат	из	ат	из	ат	из	ат	из	ат	из
ПММА	115	50	138	138	—	21	24	1,6	1,7	6	—	0,2—0,6	0,1—0,5	—	—	—
П- <i>n</i> -БМА	19	—24	35	29	17	—	—	1,4	1,5	7	—	—	—	—	—	—
П- <i>трет</i> -БМА	117	92	49	37	25	18	11	1,5	1,7	12	0,3	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2
ПФМА	127	87	64	43	33	17	10	1,4	1,6	13	0,3	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1

Ряд атактических гомологов ПММА хорошо изучен. Известно, что наличие в цепи групп CH_3 придает макромолекуле жесткость. Стерическое взаимодействие этих же групп с боковым радикалом определяет сложный характер дипольно-радикального процесса, когда для поворота бокового радикала необходим значительный поворот соседних участков основной цепи вокруг ее оси. Данные таблицы показывают общую закономерность для этого ряда полимеров, а именно, понижение T_c и $U_{d.c}$ у изотактических полимеров по сравнению с атактическими.

Понижение времени релаксации и энергии активации указывает на меньшую заторможенность сегментального движения в изотактических полимерах. С чем может быть связано ослабление заторможенности сегментального движения, показывает исследование ИК-спектров растворов различных концентраций ПММА в бензоле [6]. Существующие различия в форме спектров между синдио- и изотактическим полимером сохраняются при очень низких концентрациях ПММА (0,1%), когда взаимодействия между молекулами полимера почти отсутствуют. Полученный результат дает возможность утверждать, что различие в спектрах должно объясняться не изменением взаимодействий между молекулами, не вторичной структурой в твердом полимере, а изменением внутримолекулярных взаимодействий при переходе от одного типа стереорегулярности к другому.

Известно, что в полимерах типа ПММА [7] сегментальное движение тормозится стерическим взаимодействием групп CH_3 в α -положении, которое обусловливает жесткость макромолекул этих полимеров. Из работы [7] следует, что наибольшее стерическое взаимодействие групп CH_3 в ПММА имеется в плоской синдиотактической цепочке. Это взаимодействие может сохраняться и при значительном изгибе цепи. Преобладающая спирализация макромолекулы изотактического ПММА, установленная рентгенографическими исследованиями [8], увеличивает расстояния между стерически взаимодействующими и полярными группами и ослабляет взаимодействие между ними. Более низкие значения $U_{d.c}$ и $\tau_{d.c}$ и более высокие $\mu_{\text{эфф}}$ у изотактических систем согласуются в вышеизложенных представлениями. Очевидно, что одинаковый характер изменения дипольно-сегментального процесса позволяет утверждать существование спиральной

структуры макромолекулы у всех изотактических полимеров исследованного ряда.

Увеличение объема бокового радикала увеличивает время релаксации и энергию активации как у атактических, так и у изотактических полимеров. Интересным результатом является увеличение разности ($U_{\text{д.с}}^{\text{ат}} - U_{\text{д.с}}^{\text{из}}$) с ростом объема бокового радикала. Очевидно, чтобы образовалась спираль в макромолекуле с боковой группой большого объема, угол закручивания цепи должен быть больше, что влечет за собой и увеличение расстояний между группами $\alpha\text{-CH}_3$, т. е. большее ослабление стерического взаимодействия. При этом в большей степени уменьшаются и дипольные взаимодействия, как показывает увеличение разности ($\mu_{\text{эфф}}^{\text{из}} - \mu_{\text{эфф}}^{\text{ат}}$). Сравнение дипольно-групповых процессов также показывает уменьшение $\tau_{\text{д.г}}$ и $U_{\text{д.г}}$ у изотактических полимеров, за исключением ПММА. В ряду $U_{\text{д.г}}$ не зависит от объема радикала, так как, очевидно, определяется условиями подвижности основной цепи. У изотактических полимеров $U_{\text{д.г}}$ значительно меньше и приближается по значению к тому, что наблюдается в полимерах, где группа $\alpha\text{-CH}_3$ замещена на водород и нет стерического препятствия для вращения бокового радикала. Можно предположить, что в результате спирализации группы $\alpha\text{-CH}_3$ удаляются от боковых радикалов настолько, что уже не являются стерическим препятствием и последние могут релаксировать, не требуя большого участия основной цепи.

Рассмотрение параметра распределения времени релаксации дипольно-сегментального процесса показывает более узкое распределение в изотактических полимерах, которое может характеризовать большую упорядоченность и однородность строения. Малые $\alpha_{\text{д.г}}$ связаны с очень широким распределением времен релаксации дипольно-группового процесса, которое слабо зависит от стереоспецифичности.

Выводы

1. Идентичное изменение энергии активации, времени релаксации, распределения времен релаксации и эффективных дипольных моментов в изотактических полимерах по сравнению с атактическими привело к заключению, что спиральная структура макромолекулы образуется у всех изотактических полимеров этого класса.

2. В изотактических полимерах наблюдается понижение энергии активации и времени релаксации, указывающее на ослабление внутримолекулярных взаимодействий. Последнее обусловлено уменьшением стерических и дипольных взаимодействий между боковыми группами при спирализации макромолекулы.

3. Возрастание объема боковой группы приводит к большему различию в энергиях активации $U_{\text{д.с}}$ атактического и изотактического полимеров. Это может быть связано с увеличением угла закручивания спирали при наличии объемных боковых групп и ослаблением вследствие этого взаимного стерического влияния групп $\alpha\text{-CH}_3$.

4. Установлено более узкое распределение времен релаксации дипольно-сегментального процесса изотактических полимеров.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 V 1966

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.
- Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомолек. соед., А9, 213, 1967.
- Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Высокомолек. соед., 6, 1719, 1964.

5. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн. Высокомолек. соед., 7, 866, 1965.
6. У. Вауман, Н. Шрайбер, К. Тессмар, Makromolek. Chem., 36, 81, 1959.
7. І. Нейбоер, Kolloid-Z., 148, 11, 1956.
8. J. D. Stroupe, R. E. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2341, 1958.
-

EFFECT OF MONOMER UNIT STRUCTURE ON MOLECULAR RELAXATION IN STEREOREGULAR POLYMERS

G. P. Mikhailov, L. V. Krasner

Summary

By study of dipole relaxation in series of stereoregular polymethacrylates with different structure of side polar group some rules related to the change of stereoregularity have been found. Decrease of impeding of segmental motion is the isotactic polymers is related to rising of helical structure of macromolecule. The increase of the volume of side group results in higher differences in dipole relaxation of atactic and isotactic polymers.