

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) ХI

№ 11

1969

УДК 678.01:53:678.746

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ ПОЛИ-*n*-ХЛОРСТИРОЛА

Л. Л. Бурштейн, Т. Н. Степанова

Исследование структуры макромолекул в растворе методами ЯМР [1], ИК- и УФ-спектроскопии [2], а также изучение оптической анизотропии, светорассеяния, коэффициента парциального удельного объема и дипольных моментов позволяет высказать предположение о существовании в макромолекулах синтетических полимеров определенного внутримолекулярного порядка [3—6]. Наличие подобной внутримолекулярной упорядоченности было обнаружено в полимерах с объемными боковыми ароматическими группами (полистирол, поли- β -винилинфталин), в стереорегулярном полиметилметакрилате при изучении конформационных переходов в изолированных макромолекулах в определенном интервале температур. В последнее время конформационные переходы были обнаружены в полиэтилене при исследовании в некоторых растворителях [7]. В связи с этим требуется дальнейшее детальное изучение природы этих явлений и различных факторов, влияющих на них.

Наиболее перспективными методами, которые могут быть применены в данном случае, являются ЯМР высокого разрешения, оптическая анизотропия и дипольные моменты. Информация, получаемая при использовании этих методов исследования, непосредственно определяется взаимодействием ближнего порядка и локальной структурой окружения отдельной химической группы или мономерных звеньев цепи.

В данной работе были исследованы дипольные моменты поли-*n*-хлорстиrolа и его низкомолекулярного аналога — *n*-хлорэтилбензола в различных растворителях. Выбор полимера был обусловлен тем, что конформационные свойства цепи поли-*n*-хлорстиrolа определяются, в первую очередь, наличием объемной боковой группы [8] и должны быть поэтому близки к свойствам полистирола, конформационные переходы в котором изучались наиболее детально. Кроме того, наличие в структуре мономерного звена полярной группы, дипольный момент которой перпендикулярен к основной цепи полимера, позволяет не рассматривать влияние объемных эффектов на величину дипольного момента [9]. В этом случае создается возможность непосредственного анализа влияния растворителя различной структуры и термодинамического качества на внутримолекулярную упорядоченность в полимере.

Экспериментальная часть

Поли-*n*-хлорстиrol был получен радикальной полимеризацией в присутствии перекиси бензоила при 60°. Полимер растворяли в бензole, переосаждали гексаном и сушили до постоянного веса в вакууме со ступенчатым подъемом температуры до 80°. По определению характеристической вязкости в толуоле молекулярный вес полимера составлял ~ 10⁶.

Низкомолекулярный аналог полимера-*n*-хлорэтилбензол ($T_{\text{кип}} 180^\circ$, $\rho_{20^\circ} 1,0537$, $n_{D_{20}} 1,518$) был синтезирован в лаборатории Котона. Используемые в работе раствори-

рители: толуол, *n*-ксиол, изопропилбензол были высушены над P_2O_5 или $MgSO_4$ и перегнаны перед измерениями.

Свойства растворителей, использованных в работе, приведены ниже (ρ -плотность, n_D -показатель преломления).

Растворитель	толуол	<i>n</i> -ксиол	изопропилбензол
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	110,2	138,3	152,0
$\rho_{20^\circ}, \text{г/см}^3$	0,8669	0,8611	0,8621
$n_{D_{20^\circ}}$	1,4952	1,4958	1,490

С целью сопоставления термодинамического качества растворителей были проведены измерения характеристической вязкости в капиллярном вискозиметре типа Оствальда. В ряде случаев эти измерения проводили в интервале температур 20–80°. Температуру поддерживали с точностью 0,1°. Используя уравнение Хаггинса

$$\frac{1}{c} \left[\frac{\eta_{12}}{\eta_0} - 1 \right] = [\eta] + ck[\eta]^2, \quad (1)$$

определенную постоянную Хаггинса k , которая наряду со значением характеристической вязкости $[\eta]$ была использована при оценке качества растворителей. В уравнении (1) c — объемная концентрация полимера, η_{12} и η_0 — вязкости раствора и растворителя.

Величину дипольного момента макромолекулы, приходящуюся на мономерное звено, $\mu_{\text{эф}}$ определяли в интервале температур 20–100° путем измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов концентрации 0,1–2,5% [6, 10]. Расчет дипольного момента при бесконечном разбавлении проводили по формуле [11]:

$$\mu_{\text{эф}} = 0,0128 \cdot \{(P_{2\infty} - R_D) \cdot T\}^{1/2} \quad (2)$$

$$P_{2\infty} = \frac{3\alpha \cdot v_0}{(\varepsilon_0 + 2)^2} \cdot M_2 + (v_0 + \beta) \cdot \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \cdot M_2, \quad (3)$$

где $P_{2\infty}$ и R_D — мольная поляризация полярной составляющей раствора при бесконечном разбавлении и ее мольная рефракция соответственно, T — абсолютная температура, M_2 — молекулярный вес мономерного звена, ε_0 и v_0 — диэлектрическая проницаемость и удельный объем раствора при бесконечном разбавлении.

$\alpha = \left(\frac{d\varepsilon_{12}}{dw_2} \right)_{w_2=0}$ и $\beta = \left(\frac{dv_{12}}{dw_2} \right)_{w_2=0}$ определяются из зависимости диэлектрической проницаемости (ε_{12}) и удельного объема (v_{12}) раствора от весовой концентрации. Точность определения дипольного момента при бесконечном разбавлении составляет $\pm 1,5\%$.

В работе был также проведен расчет дипольного момента в зависимости от концентрации полимера в растворе по формуле [12]

$$\mu_{\text{эф}} = 0,0128 \cdot \{([P_2]_{x_2} - R_D) \cdot T\}^{1/2}, \quad (4)$$

где $[P_2]_{x_2}$ — мольная поляризация полярной составляющей при мольной концентрации x_2 определяется из соотношения:

$$[P_2]_{x_2} = \frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \cdot v_{12} \cdot M_2 + \left(\frac{1}{x_2} - 1 \right) \cdot M_0 \cdot \left[\frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \cdot v_{12} - \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \cdot v_0 \right], \quad (5)$$

где M_0 — молекулярный вес растворителя.

Обсуждение результатов

При изучении полимеров с объемными боковыми группами (полистирол, поли- β -винилнафталин) наблюдались аномалии в температурном ходе ряда молекулярных параметров, отражающих конформационные свойства цепи. Хотя до настоящего времени природа этого явления не установлена, полученные экспериментальные данные позволяют высказать некоторые предположения о наличии определенной внутримолекулярной упорядоченности в данных полимерах. При исследовании конформационных свойств полярного поли-*n*-хлорстиrolа непосредственная информация об этих явлениях может быть получена путем изучения дипольных моментов и параметров корреляции g . Согласно статистическим теориям по-

ляризации [13] величина g определяется взаимодействием ближайших z соседних групп, ориентированных по отношению друг к другу под углом γ

$$g = \mu_{\text{eff}}^2 / \mu_0^2 = 1 + z \cdot \cos \gamma, \quad (6)$$

где μ_{eff} — дипольный момент на мономерное звено цепи и μ_0 — дипольный момент изолированного мономерного звена. Параметр g непосредственно характеризует внутримолекулярное взаимодействие полярных групп полимера и должен отражать любое изменение во взаимной ориентации боковых групп, которое может иметь место при изменении температуры

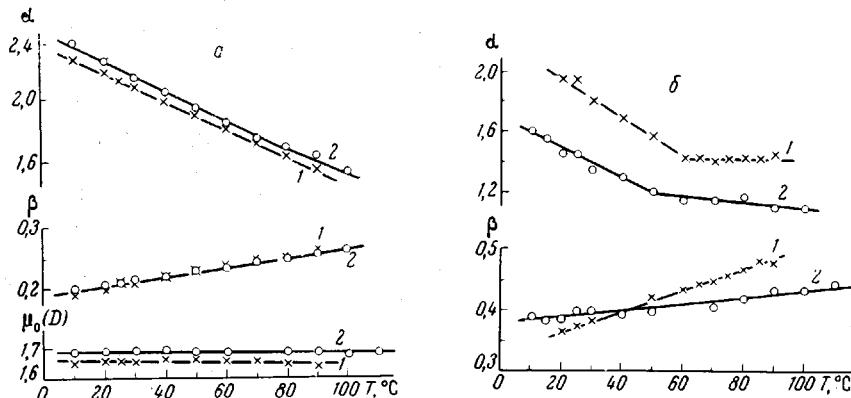


Рис. 1. Температурная зависимость параметров α , β и дипольного момента (μ_0) *n*-хлорэтилбензола (а) и параметров α и β поли-*n*-хлорстиrolа (б) в толуоле (1) и изопропилбензоле (2)

или растворителя. Определение величины g связано с исследованием дипольного момента свободной мономерной единицы в тех же условиях. С этой целью в данной работе были изучены дипольные моменты *n*-хлорэтилбензола в ряде растворителей. В табл. 1 приведены значения α , β , v_0 , ϵ_0 , необходимые для расчета дипольного момента при 20° в тех же растворителях, в которых были измерены дипольные моменты полимера.

Кроме того, в двух растворителях — толуоле и изопропилбензоле — были измерены дипольные моменты в интервале температур 20 — 100° . На рис. 1 представлены экспериментальные данные $\alpha = f(T)$ и $\beta = f(T)$ *n*-хлорэтилбензола, на основании которых рассчитаны дипольные моменты. Как видно из табл. 1 и рис. 1, величина дипольного момента *n*-хлорэтилбензола практически не зависит от температуры и растворителя.

Рассмотрим далее влияние температуры на дипольный момент полимера и соответственно величину g . На рис. 1, б приведены зависимости $\alpha =$

Таблица 1

Дипольные моменты *n*-хлорэтилбензола

Растворитель	ϵ_0	v_0	α	$-\beta$	μ_0 (D)
Толуол	2,380	1,1535	2,20	0,200	1,66
<i>n</i> -Ксиол	2,265	1,1613	2,22	0,230	1,67
Изопропилбензол	2,379	1,1599	2,28	0,207	1,69

$= (d\epsilon_{12} / dw_2)_{w_2=0}$ и $\beta = (dv_{12} / dw_2)_{w_2=0}$ от температуры для этих систем. Наиболее важной характеристикой электрического поведения является величина α , которая определяет дипольный момент (формула (3)). При сопоставлении температурных зависимостей α для полимера и низкомоле-

кулярного соединения (рис. 1) видно резкое различие для этих систем. Как в толуоле, так и в изопропилбензole наблюдается излом при $\sim 50^\circ$ для растворов полимера. В случае *n*-хлорэтилбензола в тех же условиях подобный излом отсутствует. В табл. 2 приведены значения дипольных моментов поли-*n*-хлорстиrola в изопропилбензоле и в толуоле в данном интервале температур, рассчитанные для бесконечно-го разбавления по формуле (3).

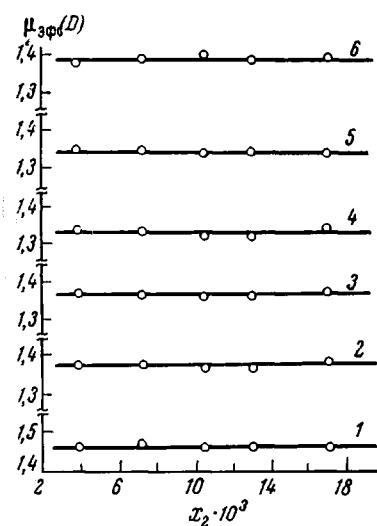


Рис. 2. Концентрационная зависимость эффективного дипольного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) поли-*n*-хлорстиrola в толуоле при различных температурах; x — значения $\mu_{\text{эфф}}$, вычисленные по формулам (2) и (3) при бесконечном разбавлении:
1 — 25; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60; 5 — 70 и 6 — 80°

при температур 30—40° наблюдается аналогичное изменение внутримолекулярной корреляции полярных групп наблюдалось ранее для изотактического полиметилметакрилата [6]. На основании анализа результатов исследования дипольных моментов [6], ИК- и УФ-спектров [2], спектров ЯМР [1] подобное изменение корреляции в ориентации полярных групп связывалось с возможным конформационным переходом в определенной области температур. Для атак-

Таблица 2
Дипольные моменты поли-*n*-хлорстиrola в толуоле и изопропилбензоле в зависимости от температуры

Толуол		Изопропилбензол		Толуол		Изопропилбензол	
T, °C	$\mu_{\text{эфф}}(D)$	T, °C	$\mu_{\text{эфф}}(D)$	T, °C	$\mu_{\text{эфф}}(D)$	T, °C	$\mu_{\text{эфф}}(D)$
20	1,46	10	1,26	65	1,34	50	1,19
25	1,45	15	1,26	70	1,35	60	1,20
30	1,44	20	1,24	75	1,37	70	1,22
40	1,41	25	1,24	80	1,38	80	1,24
50	1,38	30	1,23	85	1,39	90	1,27
60	1,34	40	1,21	90	1,41	100	1,28

тического полиметилметакрилата, где подобные явления не наблюдались, эффективный дипольный момент и параметр корреляции увеличивался в том же температурном интервале, что было обусловлено ослаблением застороженности внутреннего вращения с повышением температуры [6].

Таким образом, наличие аномального изменения величины g с температурой может свидетельствовать о наличии в цепи поли-*n*-хлорстирола конформационных превращений, которые наблюдались в полистироле [4] и в поли- β -винилнафталине [5].

В случае поли-*n*-хлорстирола одним из возможных объяснений данного явления может быть наличие двух типов внутримолекулярного порядка, стабильность которых будет зависеть от температуры. На основании представленных данных можно утверждать об определенной упорядоченности в ориентации боковых полярных групп, которая будет характеризоваться различными значениями корреляционного параметра g ниже и выше области перехода.

Рассмотрим далее влияние растворителя на величину корреляционного параметра. С этой целью в работе были проведены измерения дипольных моментов *n*-хлорэтилбензола и полимера и проведен расчет корреляционного параметра в различных по термодинамическому качеству растворителях: толуоле, *n*-ксилоле, изопропилбензоле. Дипольные моменты поли-*n*-хлорстирола, измеренные при 20° в различных растворителях и рассчитанные по формуле (3), приведены ниже.

Растворитель	толуол	<i>n</i> -ксилол	изопропилбензол
α	1,95	1,83	1,50
$-\beta$	0,363	0,390	0,390
$\mu_{\text{эфф}} (D)$	1,46	1,41	1,24

Термодинамическое качество растворителей характеризовали значением характеристической вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса. Для растворов поли-*n*-хлорстирола в изопропилбензоле и толуоле были изучены температурные зависимости этих параметров. Следует отметить, что при исследовании конформационных превращений в полистироле и поли- β -винилнафталине наблюдали аномалии в температурном ходе характеристической вязкости [5]. Точность измерений в данной работе была ниже, чем в указанных выше работах, и температурные измерения характеристической вязкости выполнены только с целью сопоставления относительного качества двух растворителей.

На рис. 4 приведена температурная зависимость $[\eta]$ и k в данных системах. Как известно [14], увеличение $[\eta]$ и уменьшение k с повышением температуры свидетельствует о плохом качестве растворителя. Сопоставляя значение характеристической вязкости и константы Хаггинса для растворов поли-*n*-хлорстирола в изопропилбензоле и в толуоле, видно, что изопропилбензол является по качеству гораздо худшим растворителем, чем толуол. Следует отметить, что температура, при которой наблюдалось осаждение полимера из растворов в изопропилбензоле при работе с указанными выше концентрациями, составляла ~15°. Это может свидетельствовать о том, что в некоторых случаях условия, в которых проводили измерения в изопропилбензоле, приближались к области θ -точки. Ниже приведены значения характеристической вязкости и параметров корреляции для различных по качеству растворителей при 20°.

Растворитель	толуол	<i>n</i> -ксилол	изопропилбензол
$[\eta]$	1,25	1,15	0,57
$g = \mu_{\text{эфф}}^2 / \mu_0^2$	0,77	0,71	0,55

Из приведенных данных следует, что ухудшение качества растворителя приводит к заметному изменению величины корреляционного параметра от 0,77 до 0,55. Следует отметить, что подобное изменение корреляционного параметра в данном случае нельзя связать с влиянием объемных эффектов на величину дипольного момента при переходе от θ -растворителя к хорошему. В настоящее время имеется ряд теоретических и эксперимен-

тальных работ, которые показывают, что величина дипольного момента определяется близкодействием в полимерной цепи и не зависит от объемных эффектов. Строгое теоретическое рассмотрение этого вопроса приведено в серии работ [15]. Непосредственное экспериментальное подтверждение было получено в работе [16], где исследовались дипольные моменты полиметилметакрилата в различных растворителях. Как было отмечено Штокмайером [9], зависимость дипольного момента от объемных эффек-

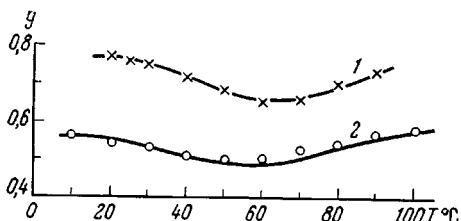


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость параметра корреляции (g) поли-*n*-хлорстиrolа в толуоле (1) и изопропилбензоле (2)

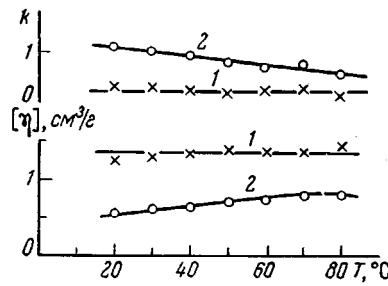


Рис. 4

Рис. 4. Характеристическая вязкость ($[\eta]$) и постоянная Хаггинса (k) поли-*n*-хлорстиrolа в толуоле (1) и изопропилбензоле (2) в зависимости от температуры

тов следует ожидать только в том случае, когда дипольный момент имеет параллельную составляющую вдоль цепи полимера. Это предположение было экспериментально подтверждено при исследовании дипольных моментов полиолефинсульфонов [17]. В случае поли-*n*-хлорстиrolа дипольный момент направлен перпендикулярно к цепи полимера, что исключает влияние дальнодействия на величину дипольного момента.

Таким образом, уменьшение величины g для поли-*n*-хлорстиrolа при ухудшении качества растворителя, по-видимому, можно объяснить увеличением молекулярного близкодействия между боковыми полярными группами. Это свидетельствует о том, что внутримолекулярная упорядоченность в ориентации боковых полярных групп в плохих растворителях, где преобладают контакты полимер — полимер, больше, чем в хороших.

Выводы

- Проведено исследование дипольных моментов поли-*n*-хлорстиrolа и *n*-хлорэтилбензола в различных растворителях в интервале температур 20—100°.
- Зависимость дипольного момента от температуры свидетельствует об изменении конформационных свойств цепи при 50°.
- Ухудшение качества растворителя приводит к увеличению корреляции в ориентации боковых полярных групп.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

- K. J. Liu, K. Ullman, *Polymer*, 6, 100, 1965; J. Kato, A. Nishioka, *J. Polymer Sci.*, B3, 739, 1965.
- M. Takeda, K. Iimura, S. Ochiai, *J. Polymer Sci.*, B4, 155, 1966; A. Liquori, F. Quadrifoglio, *Polymer*, 4, 448, 1963; M. Alagnani, P. de Santis, *J. Polymer Sci.*, B2, 928, 1964.
- C. Reiss, H. Benoit, *Compt. rend.*, 253, 268, 1961; R. Weill, C. Reiss, *Compt. Rend.*, 256, 2816, 1963; W. Krigbaum, F. Mark, J. Pritchard, W. Hunter, A. Ciferri, *Makromolek. Chem.*, 65, 101, 1968.

4. A. Schmitt, A. Kovacs, Compt. Rend., **255**, 671, 1962; U. Bianchi, C. Rossi, Polymer, **4**, 445, 1963.
 5. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., **8**, 1316, 1966; А9, 2431, 1967; Докл. АН СССР, **179**, 1396, 1968; J. Polymer Sci., C23, 309, 1968.
 6. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Андреева, Высокомолек. соед., А9, 2693, 1967; Л. Л. Бурштейн, Т. П. Андреева, В. П. Малиновская, Труды XV Конференции ИВС АН СССР.
 7. K. J. Liu, J. Polymer Sci., **5**, A-2, 1209, 1967.
 8. U. Kuwahara, K. Ogino, M. Konuma, N. Iida, M. Kaneko, J. Polymer Sci., **4**, A-2, 173, 1966.
 9. W. Stockmayer, Pure and Appl. Chem., **15**, 539, 1967.
 10. Т. П. Андреева, Л. Л. Бурштейн, Заводск. лаб., **33**, 1583, 1967.
 11. J. Halverstadt, W. Kumler, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2988, 1942.
 12. C. J. F. Böttcher, Theory of dielectric polarisation, N. Y., 1952, гл. IX.
 13. H. Fröhlich, Theory of dielectrics, Oxford, 1949.
 14. W. Moore, M. Murphy, J. Polymer Sci., **56**, 519, 1962. W. Moore, R. Fort, J. Polymer Sci., A1, 1929, 1963.
 15. I. Mori, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1482, 1638, 2118, 1960; **19**, 1359, 1964.
 16. J. Marchal, H. Benoit, J. Polymer Sci., **23**, 223, 1957; J. Marchal, H. Benoit, J. Chim. Phys., **52**, 818, 1955; J. Marchal, C. Lapp, J. Polymer Sci., **27**, 571, 1958.
 17. T. W. Bates, K. Ivin, Q. Williams, Trans. Faraday Soc., **63**, 1964, 1967.
-

EFFECT OF TEMPERATURE AND SOLVENT ON CONFORMATION AND DIPOLE MOMENT OF *p*-CHLOROSTYRENE

L. L. Burshtein, T. P. Stepanova

Summary

Dipole moments of poly-*p*-chlorostyrene and *p*-chloroethylbenzene in different solvents have been measured in temperature range 20–100°C. The data obtained enable to suppose existence of intramolecular order in the side polar groups that is varied from poor to a good solvent.