

УДК 678.(744+746)-13:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАТОРМОЖЕННОСТИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ  
В СОВМЕСТНЫХ ПОЛИМЕРАХ МЕТИЛАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ  
И МЕТИЛАКРИЛАТА С  $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛОМ МЕТОДОМ  
ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ

**Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская**

Исследование дипольных моментов в полимерах и сополимерах является методом изучения условий внутреннего вращения в полимерной цепи, определяющих ее конформационные свойства и микроструктуру [1, 2].

В данной работе метод дипольных моментов был применен для изучения заторможенности внутреннего вращения в совместных полимерах метилакрилата со стиролом (МА — Ст) и метилакрилата с  $\alpha$ -метилстиролом (МА —  $\alpha$ -МСт). Представляло интерес в изучение данных систем сополимеров в двух направлениях. С одной стороны, широкое изменение концентраций сополимеров позволяет проанализировать влияние среднего состава на заторможенность внутреннего вращения в сополимерах. С другой стороны, сопоставление результатов исследования двух систем сополимеров МА — Ст и МА —  $\alpha$ -МСт дает возможность изучить значение группы  $\alpha\text{CH}_3$  в конформационных свойствах цепи сополимеров.

Расчет диэлектрической поляризации и дипольных моментов сополимеров. Методика определения диэлектрической поляризации и дипольных моментов описана ранее [3].

Удельная диэлектрическая поляризация сополимера рассчитывалась при бесконечном разбавлении по формуле:

$$P_{\text{соп}} = \frac{3av_0}{(\epsilon_0 + 2)^2} + (v_0 + \beta) \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_0$  и  $v_0$  — диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении в бензоле;  $a = de/dw$  и  $\beta = dv/dw$ ,  $w$  — весовая концентрация в растворе. Из величины удельной поляризации сополимера  $P_{\text{соп}}$  можно определить средний квадрат дипольного момента на мономерное звено цепи, характеризующий внутреннее вращение:

$$\frac{\bar{M}^2}{N} = \frac{9kT}{4\pi N_A} [R_{\text{соп}}(M_1x_1 + M_2x_2) - R_{\text{соп}}],$$

где  $\bar{M}^2$  — средний квадрат дипольного момента цепи;  $N$  — число звеньев цепи;  $k$  — постоянная Больцмана;  $N_A$  — число Авогадро;  $R_{\text{соп}}$  — мольная рефракция сополимера;  $M$  и  $x$  — молекулярный вес и мольная доля сополимеров 1 и 2 относятся, соответственно, к неполярному и полярному сополимеру.

Зная величину удельной поляризации сополимера  $P_{\text{соп}}$ , можно, как это было сделано в ряде работ [4—9], также провести расчет среднего квад-

рата дипольного момента на полярное мономерное звено цепи:

$$\frac{\bar{M}^2}{N_2} = \frac{9kT}{4\pi N_A} \left[ \frac{P_{\text{соп}} - (1 - W_2)P_1}{W_2} M_2 - R_2 \right]. \quad (3)$$

В этом случае  $N_2$  — число полярных звеньев в цепи;  $P_1$  — удельная поляризация неполярного сомономера;  $W_2$ ,  $M_2$  и  $R_2$  — весовая доля, молекулярный вес и мольная рефракция полярного сомономера. В случае исследованных сополимеров с Ст и  $\alpha$ -МСт  $P_1$  составляла, соответственно, 0,3415 и 0,3423 [4]. Расчет по формуле (3)  $\bar{M}^2 / N_2$  проводится при анализе микроструктуры цепи сополимера (блочное и статистическое чередование сомономеров в цепи [1]).

### Экспериментальные результаты

Сополимеры МА — Ст были получены радикальной полимеризацией. Исходный мономер МА обрабатывали 5%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , промывали дистиллированной водой и сушили над  $\text{MgSO}_4$ . Затем мономер перегоняли при атмосферном давлении при 79°. Стирол сушили над  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли при 42° 13 мм. Полимеризацию проводили при 70° с перекисью бензоила в количестве 0,1% от веса мономеров. Режим сополимеризации зависел от исходного состава мономеров с учетом того, что степень конверсии сополимеров не превышала 10—20%. Полученные сополимеры переосяздали из растворов в бензоле метанолом и высушивали до постоянного веса при постепенном повышении температуры до 60° в вакууме. Средний состав сополимеров определяли путем анализа содержания кислорода или групп  $\text{OCN}_3$ . Средний состав, плотность и показатель преломления сополимеров МА — Ст приведены в табл. 1.

Свойства сополимеров МА и  $\alpha$ -МСт взяты нами из работы [10], в которой описано приготовление этих сополимеров и изучены закономерности релаксации дипольной поляризации. Измерение диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов в бензоле проводили при 20°. Концентрация растворов изменялась в пределах 0,2—2%.

Для всех исследованных сополимеров зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема от концентрации раствора были линейными (рис. 1). Из этих зависимостей определяли величины  $\alpha$ ,  $\beta$  и рассчитывали значения удельной диэлектрической поляризации  $P_{\text{соп}}$  при бесконечном разбавлении (формула (1)). Эти величины, а также значение дипольных моментов, рассчитанных по формулам (2) и (3), приведены в табл. 2.

О характере распределения мономерных звеньев в цепях сополимеров можно судить по результатам расчета среднего квадрата дипольного момента на полярное мономерное звено.

Как было показано в работе [1], в случае блочной структуры в сополимерах величина эффективного дипольного момента, рассчитанная на полярное мономерное звено, не зависит от состава и равна дипольному моменту гомополимера. При статистическом чередовании  $\bar{M}^2 / N_2$  увеличивается при повышении содержания неполярного сомономера. Из зависимости  $\bar{M}^2 / N_2$ , приведенной на рис. 2, а и в табл. 2 для изученных сополимеров

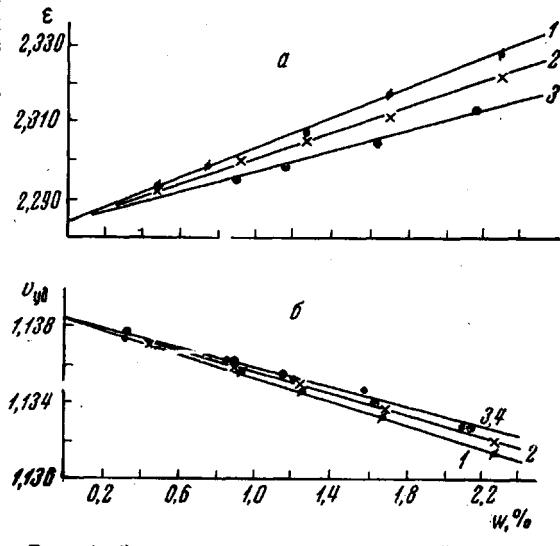


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов сополимеров от концентрации растворов: 1 — 64; 2 — 50; 3 — 33% МА — Ст

ров, видно увеличение  $\bar{M}^2/N_2$  при повышении мольной доли как Ст, так и  $\alpha$ -МСт. Это свидетельствует о преобладании статистического распределения звеньев сомономеров в данных системах сополимеров.

### Обсуждение экспериментальных данных

В настоящее время при исследовании сополимеров в ряде работ рассматривается вопрос, как изменяются условия внутреннего вращения (близкодействие в полимерной цепи) в сополимерах при изменении коли-

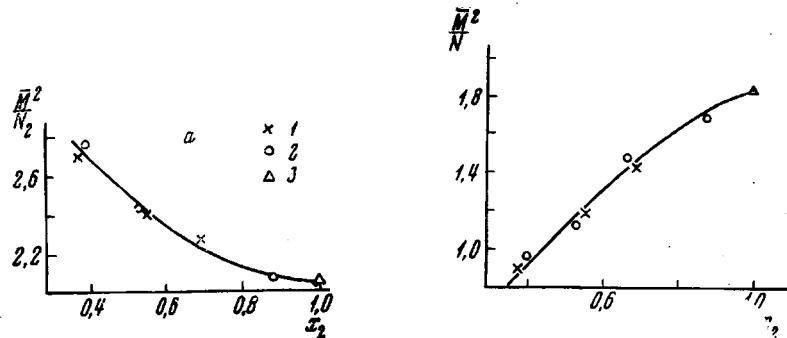


Рис. 2. Зависимость среднего квадрата дипольного момента на полярное мономерное звено (а) и мономерное звено цепи (б) от состава сополимера: 1 — МА — Ст; 2 — МА —  $\alpha$ -МСт; 3 — полиметилакрилат

По оси ординат (б) вместо 1,0; 1,4 и 1,8 следует читать 1,2; 1,6; 2,0

чественного состава и по сравнению с гомополимерами. При решении этого вопроса используются методы оптической анизотропии, светорассеяния и вязкости [11—16].

Как указывалось выше, при анализе условий внутреннего вращения методом дипольных моментов необходимо рассмотреть величины эффективного молярного объема и коэффициента диффузии.

Таблица 1

Свойства полимеров МА с Ст и  $\alpha$ -МСт, 20° С

Весовое содержание МА	Мольное содержание $x_2$	Плотность, $g/cm^3$	$n_D$	Весовое содержание МА	Мольное содержание $x_2$	Плотность, $g/cm^3$	$n_D$
МА — Ст							
33,0	37,4	1,14	1,552	32,2	39,5	1,114	1,561
50,0	54,7	1,16	1,542	45,0	53,0	1,130	1,546
64,0	68,3	1,18	1,527	84,8	87,3	1,205	1,504
100,0	100,0	1,22	1,470				
МА — $\alpha$ -МСт							

тивных дипольных моментов, рассчитанные на мономерное звено цепи сополимера. Величина  $\bar{M}^2/N$  определяется мольной концентрацией сомономера ( $x_2$ ), дипольным моментом полярного звена ( $\mu_0$ ) и заторможенностью внутреннего вращения в цепи сополимера ( $g$ ), т. е.

$$\bar{M}^2/N \sim x_2 \mu_0^2 g.$$

Поэтому по характеру зависимости  $\bar{M}^2/N$  от  $x_2$ , можно установить, меняются ли условия внутреннего вращения, определяемые через параметр  $g$ , в сополимерах различного состава. Идентичность условий внутреннего вращения в сополимерах и гомополимерах должна найти свое отражение в линейном изменении зависимости  $\bar{M}^2/N$  от состава ( $x_2$ ). На рис. 2, б приведена зависимость  $\bar{M}^2/N$  от состава ( $x_2$ ) для сополимеров МА — Ст, МА —  $\alpha$ -МСт.

Из рис. 2, б видно, что как для системы МА — Ст, так и для МА —  $\alpha$ -МСт не наблюдается линейной зависимости  $\bar{M}^2/N$  от состава, что свидетельствует о некотором изменении параметра  $g$  и соответственно условий внутреннего вращения в сополимерах различного состава.

Критерием жесткости цепей полимеров является параметр  $\sigma = L_\theta^2/L_{cb}^2$  ( $L_\theta$  — размеры в  $\theta$ -растворителе,  $L_{cb}$  — размеры цепи в случае свободного вращения). Для полиметилакрилата, полистирола и поли-

Таблица 2

**Удельная поляризация и дипольные моменты сополимеров  
МА с Ст и  $\alpha$ -МСт в бензоле при 20°**

Весовое содержание МА	Мольное содержание, $x_2$	$\alpha$	$\beta$	$P_{con}$	$\frac{\bar{M}^2}{N^2}$	$\frac{\bar{M}^2}{N}$
МА — Ст						
33,0	37,4	1,40	-0,27	0,5208	2,69	1,08
50,0	54,7	1,75	-0,29	0,5800	2,40	1,38
64,0	68,3	2,05	-0,32	0,6268	2,28	1,61
100	100,0	2,66	-0,34	0,7334	2,05	2,05
МА — $\alpha$ -МСт						
32,2	39,5	1,4	-0,26	0,5235	2,77	1,16
45,0	53,0	1,6	-0,26	0,5592	2,43	1,31
62,2	66,0	2,0	-0,30	0,6233	2,31	1,68
84,8	87,3	2,35	-0,35	0,6754	2,07	1,87

$\alpha$ -МСт значения  $\sigma$  несколько отличаются друг от друга и соответственно составляют:

$$\sigma_{MA} = 2,05; \quad \sigma_{St} = 2,22; \quad \sigma_{\alpha\text{-MSt}} = 2,30. \quad [17]$$

В связи с этим можно предположить, что зависимость условий внутреннего вращения в сополимерах от состава сополимера определяется различной жесткостью цепей гомополимеров. Одни и те же значения  $\sigma$  для гомополимеров и сополимеров были получены для системы акрилонитрил — стирол [15].

Результаты исследования дипольных моментов сополимеров МА —  $\alpha$ -МСт, в которых широко варьируется содержание  $\alpha$ -метильных групп в цепи, а также сопоставление с данными для сополимеров МА — Ст, дают возможность выяснить, имеется ли специфическое влияние группы  $\text{CH}_3$  в  $\alpha$ -положении на внутреннее вращение в цепи. Ранее это влияние отмечалось при исследовании вязкости и светорассеяния сополимеров метилакрилата с метилметакрилатом [16].

Из рис. 3 видно, что результаты исследования двух систем сополимеров фактически описываются одной зависимостью  $\bar{M}^2/N$  от  $x_2$ . Эти результаты указывают на то, что влияние группы  $\text{CH}_3$  в данных системах на заторможенность внутреннего вращения в значительной степени меньше, чем фенильных звеньев. Последнее обстоятельство хорошо согласуется с результатами исследования размеров и жесткости гомополимеров. Как было показано в работе [17] жесткость цепей возрастает в большей степени при введении фенильных колец, чем группы  $\text{CH}_3$ .

### Выводы

- Проведено исследование диэлектрической поляризации и дипольных моментов в растворах сополимеров метилакрилат — стирол, метилакрилат —  $\alpha$ -метилстирол со статистическим распределением сомономеров в цепи.

2. Зависимость дипольного момента от состава сополимеров свидетельствует о зависимости условий внутреннего вращения в сополимерах от состава.

3. Сопоставление дипольных моментов сополимеров метилакрилат — стирол, метилакрилат —  $\alpha$ -метилястирол показывает более сильное влияние фенильных колец, чем групп  $\alpha\text{CH}_3$  на заторможенность внутреннего вращения.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 II 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, С. И. Кленин, В. П. Малиновская, А. Н. Черкасов, Л. А. Шибаев, Высокомолек. соед., А10, 556, 1968.
2. Т. М. Бирштейн, Л. Л. Бурштейн, О. Е. Птицын, Ж. техн. физики, 29, 896, 1959.
3. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 4, 1479, 1962.
4. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., Б9, 162, 1967.
5. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Ж. техн. физики, 27, 694, 1957.
6. M. Shima, J. Polymer Sci., 56, 243, 1962.
7. M. Shima, A. Kotera, Makromolek. Chem., B64, 172, 1963.
8. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Высокомолек. соед., 1, 1824, 1959.
9. R. Work, Y. Teguci, J. Appl. Phys., 27, 1003, 1956.
10. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Н. Н. Иванов, А. С. Нигманходжаев, Высокомолек. соед., 8, 2181, 1966.
11. С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Ж. физ. химии, 33, 835, 1959.
12. Т. М. Бирштейн, В. П. Будтов, Э. В. Фрисман, Н. К. Яновская, Высокомолек. соед., 4, 455, 1962.
13. Т. Кадыров, С. Я. Магарик, Тезисы XIII научн. конфер. и-та высокомолекулярных соединений, изд-во «Наука», 1966, стр. 12.
14. W. Stockmayer, L. Moore, M. Fixman, J. Polymer Sci., 16, 517, 1955.
15. Y. Shimura, J. Polymer Sci., 4, A-2, 423, 1966.
16. A. Kotera, T. Saito, J. Watanabe, Makromolek. Chem., B87, 195, 1965.
17. M. Kurata, W. Stockmayer, Fortschrif. Hochpol. Forich. 3B, 2 Heft, 1963.

---

STUDYING OF HINDERED INTERNAL ROTATION  
IN COPOLYMERS OF METHYLACRYLATE WITH STYRENE  
AND METHYLACRYLATE WITH  $\alpha$ -METHYLSTYRENE  
BY METHOD OF DIPOLE MOMENTS

[*G. P. Mikhailov*], *L. L. Burshtein*, *V. P. Malinovskaya*

#### Summary

Dipole moments of methylacrylate copolymers with styrene and  $\alpha$ -methylstyrene have been studied. Condition of internal rotation have been shown to depend on copolymers composition. Rigidity of the polymers is mainly connected with effects of phenyl nuclei in the chain.