

УДК 678.744:535

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ  
НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
МЕТОДОМ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ**

*Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова*

Исследование оптической анизотропии полимеров с различной структурой боковой цепи показывает влияние строения и жесткости привеска на конформационные свойства основной цепи [1, 2]. В связи с этим особое значение имеют исследования внутреннего вращения в боковых цепях, которое определяет их подвижность и конформационные свойства. Одним из методов, позволяющих получить информацию в этом направлении, является изучение дипольных моментов полимеров в растворе. В данной работе с целью изучения влияния длины алкильного радикала на условия внутреннего вращения боковых полярных групп приведены результаты исследования дипольных моментов полимеров некоторых эфиров метакриловой кислоты и их низкомолекулярных аналогов.

**Экспериментальная часть**

В работе исследованы атактические полиметилметакрилат (ПММА), полиэтилметакрилат (ПЭМА), поли-*n*-бутилметакрилат (П-*n*-БМА), полученные радикальной полимеризацией, и гидрированные мономеры метил- и *n*-бутилметакрилата. Полимеры переосаждали из растворов бензола метанолом и сушили до постоянного веса в вакууме в соответствующем тепловом режиме. По измерениям характеристической вязкости молекулярный вес ПММА составлял 500 000, П-*n*-БМА 900 000. В качестве растворителей использовали бензол, толуол, *n*-ксиол, высущенные и перегнанные над  $P_2O_5$ . Некоторые характеристики исследованных веществ приведены в таблице.

Дипольные моменты определяли на основе измерения концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости и удельных объемов растворов с экстраполяцией на бесконечное разбавление. Диэлектрическую проницаемость растворов измеряли в коаксиальном трехэлектродном платиновом стеклянном конденсаторе [3] на звуковом мосте типа TESLA BM-400 с точностью 0,1%. Удельные объемы растворов определяли в капиллярном пикнометре и пикнометре-дилатометре с точностью 0,02—0,05%.

Дипольные моменты рассчитывали по формуле Дебая с экстраполяцией на бесконечное разбавление по методу Кумлера [4].

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

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

где  $\mu$  — дипольный момент,  $R_D$  — мольная рефракция,  $P_{2\infty}$ ,  $\varepsilon_0$  и  $v_0$  — мольная поляризация, диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении.

**Свойства полимеров, гидрированных мономеров при 20°**

Вещество	$n_D$	$\rho, g/cm^3$
Гидрированный ММА	1,3820	0,8896
Гидрированный <i>n</i> -БМА	1,4030	0,8629
ПММА	1,491	1,197
ПЭМА	1,483	1,126
П- <i>n</i> -БМА	1,485	1,057

лении,

$$\alpha = \left( \frac{d\epsilon}{dw_2} \right)_{w_2=0} \quad \text{и} \quad \beta = \left( \frac{dv}{dw_2} \right)_{w_2=0}$$

определяются из зависимостей диэлектрической проницаемости и удельного объема от весовой концентрации веществ в растворе.

При исследовании низкомолекулярных соединений расчет по формулам (1) — (2) дает непосредственно величину дипольного момента  $\mu = \mu_0$  данного соединения в соответствующем растворителе. Для полимеров величина дипольного момента  $\mu = \mu_{\text{эфф}}$ , как известно [5], является более сложной и определяется также условиями корреляции полярных групп в полимерной цепи. Информация о подобной корреляции может быть получена при сопоставлении величин дипольных моментов полимеров и гидрированных мономеров в соответствующих условиях через корреляционный параметр  $g = \mu_{\text{эфф}}^2 / \mu_0^2$ .

### Результаты и их обсуждение

Как известно, исследование дипольных моментов низкомолекулярных соединений показало, что наиболее полная информация о внутреннем вращении этим методом может быть получена при изучении температурной зависимости дипольного момента в различных растворителях [6]. Поэтому в данной работе приведены результаты исследования дипольных моментов полимеров и их низкомолекулярных аналогов в интервале температур 10—120°. На рис. 1—4 представлены температурные зависимости величин  $(d\epsilon / dw_2)_{w_2=0}$  и  $(dv / dw_2)_{w_2=0}$  (формулы (1) — (2)), необходимые для расчета дипольных моментов. Во всех исследованных системах наблюдали линейную зависимость диэлектрической проницаемости и удельного объема от весовой концентрации вещества в растворе, что позволило получить значение  $\alpha = (d\epsilon / dw_2)_{w_2=0}$  и  $\beta = (dv / dw_2)_{w_2=0}$  при всех температурах из наклона зависимости  $\epsilon = f(w_2)$  и  $v = f(w_2)$ . Величины  $\alpha$  и  $\beta$  линейно за-

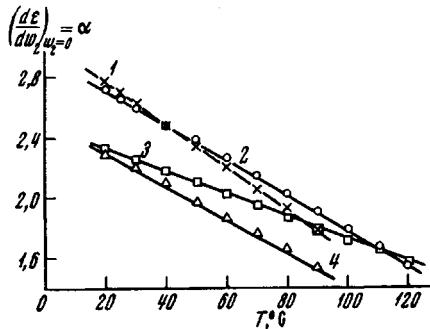


Рис. 1. Температурная зависимость параметра  $\alpha$  гидрированного ММА в толуоле (1) и в *n*-ксиололе (2); гидрированного *n*-БМА в толуоле (4) и в *n*-ксиололе (3)

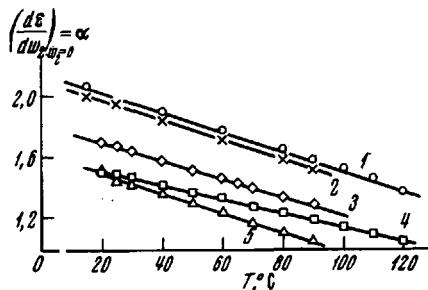


Рис. 2. Температурная зависимость параметра  $\alpha$  для ПММА в *n*-ксиололе (1) и в толуоле (2), ПЭМА в толуоле (3); П-*n*-БМА в *n*-ксиололе (4) и в толуоле (5)

висят от температуры как для полимеров, так и для их низкомолекулярных аналогов. На основании зависимостей, представленных на рис. 1—4, были рассчитаны дипольные моменты полимеров и гидрированных мономеров в интервале температур 10—120°, которые приведены на рис. 5 и 6. Из рис. 5, на котором представлены зависимости дипольных моментов полимеров от температуры в различных растворителях, видно, что характер изменения дипольного момента зависит от строения бокового привеска. Для ПММА при повышении температуры до 90° наблюдается небольшое увеличение дипольного момента, которое практически не зависит от растворителя. Характер изменения дипольного момента ПЭМА близок к ПММА.

Иные результаты наблюдаются для П-*n*-БМА. В отличие от ПММА в П-*n*-БМА величина дипольного момента зависит от растворителя и характер температурной зависимости дипольного момента в толуоле и *n*-ксилоле различен. В растворах *n*-ксилола дипольный момент П-*n*-БМА возрастает в области температур 20—90°. В то же время в растворах толуола в том же интервале температур наблюдается уменьшение дипольного момента.

Как известно величина дипольного момента в полимере зависит от внутреннего вращения в боковом привеске и от близкодействия в основной цепи [7]. Поэтому для интерпретации полученных результатов рассмотрим зависимость дипольных моментов от температуры в тех же растворителях для соответствующих низкомолекулярных соединений. Это позволит исключить влияние цепи и проанализировать условия внутреннего вращения в боковом привеске.

Температурная зависимость дипольного момента для гидрированных мономеров метил- и бутилметакрилата

представлена на рис. 6. Из приведенных данных видно, что как и в случае полимеров, температурные зависимости дипольных моментов гидрированных мономеров имеют существенные различия. Для гидрированного ММА величина дипольного момента не зависит от растворителя и остается постоянной во всем интервале температур. Отсутствие влияния окружающей

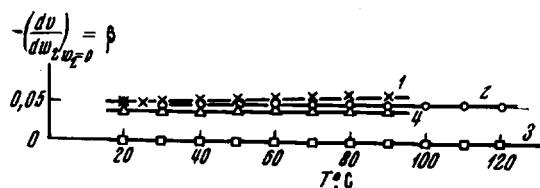


Рис. 3. Температурная зависимость параметра  $\beta$  гидрированного ММА в толуоле (1) и в *n*-ксилоле (2); гидрированного П-*n*-БМА в *n*-ксилоле (3) и в толуоле (4)

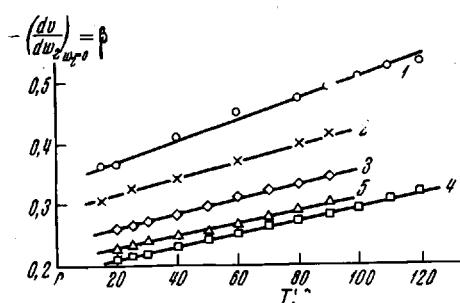


Рис. 4. Температурная зависимость параметра  $\beta$  ПММА в *n*-ксилоле (1) и в толуоле (2); ПЭМА в толуоле (3); П-*n*-БМА в *n*-ксилоле (4) и в толуоле (5)

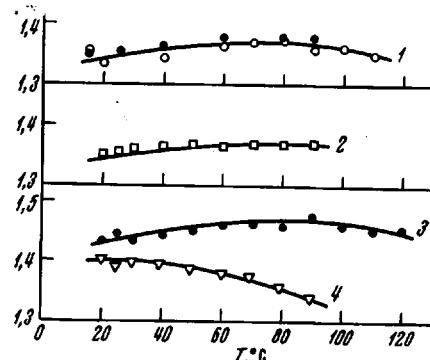


Рис. 5. Зависимость дипольного момента ПММА в толуоле (темные кружки) и в *n*-ксилоле (светлые кружки) (1), ПЭМА в толуоле (2); П-*n*-БМА в *n*-ксилоле (3) и в толуоле (4) от температуры

среды на величину дипольного момента гидрированного ММА подтверждается и измерениями для парообразного метилацетата, структура молекулы которого близка к структуре гидрированного ММА. В отличие от строения молекулы гидрированного ММА в метилацетате группа С=О непосредственно связана с метильной группой. При измерении в газообразной фазе дипольный момент этого соединения также не зависит от температуры (35—210°) и составляет 1,7 D [6], что практически совпадает с результатами измерений дипольных моментов в растворе в различных растворителях гидрированного ММА. В то же время в гидрированном БМА дипольный момент возрастает с температурой и зависит от растворителя. Наиболее резкое возрастание дипольного момента наблюдается

в растворах *n*-ксилола и бензола и практически отсутствует в растворах толуола.

Как известно, исходя из теории поворотной изомерии, наличие температурной зависимости дипольного момента и влияние растворителя на величину дипольного момента при исследовании низкомолекулярных соединений наблюдается в тех случаях, где имеет место заторможенное внутримолекулярное вращение полярных групп относительно друг друга [6].

В молекулах гидрированных метил- и бутилметакрилата следует учитывать возможное вращение групп  $C=O$  и  $OR$ , где R соответствующий алкильный радикал. Результаты исследования дипольного момента гидрированного MMA не дают возможности для однозначной интерпретации условий внутреннего вращения полярных групп в этом соединении. Отсутствие температурной зависимости может быть обусловлено преобладанием одного поворотного изомера, либо быть следствием наличия равновесной смеси поворотных изомеров, что соответствует условиям свободного внутреннего вращения [6]. Зависимость дипольного момента от температуры и растворителя для гидрированного *n*-БМА свидетельствует о том, что в данном интервале температур вращение этих групп не является свободным.

Таким образом, приведенные данные по дипольным моментам низкомолекулярных соединений, моделирующих структуру бокового полярного привеска полимерной цепи, показывают, что условия внутреннего вращения полярных групп в указанном температурном интервале определяются структурой алкильного радикала и изменяются при переходе от MMA к *n*-БМА. Анализ условий внутреннего вращения в низкомолекулярных аналогах позволяет подойти к интерпретации результатов по изучению дипольных моментов полимеров ПММА и П-*n*-БМА.

Как уже было показано ранее, дипольный момент ПММА не зависит от растворителя. Так как дипольный момент гидрированного MMA остается постоянным во всем исследованном интервале температур, то зависимость дипольного момента от температуры ПММА характеризует изменение условий внутреннего вращения в самой полимерной цепи. В случае П-*n*-БМА, учитывая изменение дипольного момента гидрированного *n*-БМА, температурная зависимость дипольного момента отражает суммарное изменение как условий внутреннего вращения в боковой, так и в основной цепи полимера. Результаты исследования дипольного момента гидрированного *n*-БМА позволяют учсть внутримолекулярную подвижность в боковом привеске. В этом случае, величина корреляционного параметра  $g = \mu_{\text{eff}}^2 / \mu_0^2$ , определяющая корреляцию в ориентации полярных групп в полимерной цепи, дает информацию о влиянии цепи на подвижность боковой полярной группы.

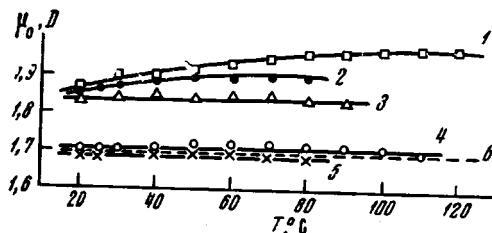


Рис. 6. Зависимость от температуры дипольного момента гидрированного *n*-БМА в *n*-ксилоле (1), бензолье (2) и толуоле (3); гидрированного MMA в *n*-ксилоле (4), толуоле (5) и метилацетата в парообразном состоянии (6)

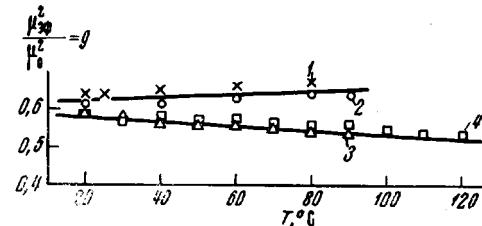


Рис. 7. Температурная зависимость параметра корреляции (g) ПММА в толуоле (1) и *n*-ксилоле (2); П-*n*-БМА в толуоле (3) и *n*-ксилоле (4)

На рис. 7 приведены зависимости  $g$  от температуры в двух растворителях для ПММА и П-*n*-БМА. Из рис. 7 видно, что как для ПММА, так и ПБМА корреляция в ориентации боковых полярных групп в цепи не зависит от растворителя. Однако величина и температурная зависимость параметра различаются для исследованных полимеров. В случае ПММА величина слабо возрастает с температурой, что обусловлено уменьшением заторможенности внутреннего вращения в основной цепи полимера. Для ПБМА наблюдается уменьшение фактора корреляции во всем интервале температур.

Это свидетельствует о том, что удлинение боковой цепи изменяет условия корреляции в ориентации боковых полярных групп в ПММА и ПБМА ( $g_{\text{ПММА}} > g_{\text{ПБМА}}$ ) при повышении температуры. В настоящее время в ряде работ по исследованию влияния строения бокового радикала на оптические и конформационные свойства цепи показано, что удлинение бокового радикала приводит к изменению жесткости основной цепи [1, 8]. Результаты, представленные в данной работе, показывают заметное отличие как в условиях внутреннего вращения в изолированных боковых привесках, так и увеличение корреляции в ориентации боковых, полярных групп в цепи полимера при переходе от ПММА к П-*n*-БМА при повышении температуры.

### Выводы

1. Изучение температурной зависимости дипольного момента гидрированных метилметакрилата и *n*-бутилметакрилата свидетельствует о влиянии длины алкильного радикала на условия внутреннего вращения в соединениях, моделирующих структуру изолированного бокового привеска.

2. Различные условия внутреннего вращения в боковом привеске приводят к изменению корреляции в ориентации полярных групп в полибутилметакрилате по сравнению с полиметилметакрилатом при повышении температуры.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 IV 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А11, 132, 1969.
2. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитрай, Высокомолек. соед., А11, 12, 1969.
3. Т. П. Андреева, Л. Л. Бурштейн, Заводск. лаб., 33, 1583, 1967.
4. J. Halverstadt, W. Kimpler, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2988, 1942.
5. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Успехи физ. наук, 24, 3, 1961.
6. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, Изд-во иностр. лит., 1957.
7. О. Б. Птицын, Т. М. Бирштейн, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
8. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpol. Forsch. 3B, 2 Heft, 1963.

---

INTERNAL ROTATION IN SIDE CHAINS OF SOME  
POLYMETHACRYLIC ESTERS BY METHOD OF DIPOLE MOMENTS  
*L. L. Burshtein T. P. Stepanova*

#### Summary

Dipole moments of some polymethacrylic esters and of the low molecular weight model compounds have been measured in diluted solutions at 10–120°C. It has been found specific conditions for internal rotation in isolated side chains and correlation of the side polar groups of the polymer chain.