

2. Найдены оптимальные условия синтеза полиамидокислоты на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира и хлорангидрида тримеллитового ангидрида.

3. Установлено, что синтезированные полиамидоимиды обладают термостойкостью до 300—460° и пленкообразующими свойствами.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
7 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 321, 1589, 1969.
2. С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, С. А. Машкевич, К. В. Прокофьев, Е. И. Атаназевич, Высокомолек. соед., Б11, 165, 1969.
3. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, В. Н. Федына, Высокомолек. соед., А11, 691, 1969.
4. R. G. Berkger, K. Ward, J. W. Green, J. Chem. Soc., 1964, 3475.
5. В. С. Наумов, Л. Б. Соколов, Д. Ф. Соколова, Н. В. Новожилова, Высокомолек. соед., А11, 2141, 1969.
6. M. L. Bender, Y. L. Chow, F. Chlourek, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5380, 1958.
7. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
8. С. В. Вилоградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., А9, 653, 1967.

УДК 541.64 : 539

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ПОЛИАЛКИЛАКРИЛАТОВ И ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская,
Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ

Исследования структуры полимеров с цепными боковыми группами выявили специфические особенности упаковки их макромолекул в кристалле, связанные с наличием длинных боковых ответвлений, которые обуславливают и особые свойства этих полимеров на внутримолекулярном уровне [1, 2]. Так, изучение оптических свойств полимеров с цепными боковыми группами в растворах показало, что увеличение длины боковых ответвлений сопровождается возрастанием скелетной жесткости макромолекул и появлением ориентационного порядка в боковых группах [3, 4].

Исследование дипольных моментов этих полимеров в растворе может дать информацию о взаимной корреляции в ориентации цепных боковых полярных групп, отражающей их взаимное расположение.

Ранее [5, 6] были изучены дипольные моменты первых четырех гомологов полимеров акрилового и метакрилового ряда. В настоящей работе метод определения дипольных моментов использован для установления влияния длины боковых ответвлений полимеров акрилового и метакрилового ряда на величину эффективного дипольного момента и корреляционного параметра с целью получения данных о внутримолекулярной корреляции полярных групп разветвленных макромолекул. Выбор объектов ограничен полимерами, боковые ответвления которых содержат не более 10 углеродных атомов в алкильной части привеска.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили полимеры и мономеры ряда алкилакрилатов с числом углеродных атомов в метиленовой цепи $n = 1, 2, 7, 10$ и ряда алкилметакрилатов с $n = 2$ и 8 . Синтез, условия полимеризации и структура данных соединений описаны в [1, 2]. При обсуждении полученных результатов были использованы ранее полученные данные для метилакрилатов с $n = 1$ и 4 [6].

Дипольные моменты определяли путем измерения концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости и удельных объемов растворов с экстраполяцией на бесконечное разбавление. Методика измерения диэлектрической проницаемости растворов и удельных объемов описана ранее [5, 6].

Расчет дипольных моментов проводили с экстраполяцией на бесконечное разбавление по методу Кумлера

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

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

где μ — дипольный момент, R_D — мольная рефракция, $P_{2\infty}$, ε_0 , v_0 — мольная поляризация, диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении соответственно [7, 8]. $\alpha = (d\varepsilon / dw_2)_{w_2=0}$ и $\beta = (dv / dw_2)_{w_2=0}$ определялись из зависимостей диэлектрической проницаемости и удельного объема от весовой концентрации вещества в растворе. Точность определения дипольного момента составляла $\pm 0,02$ дебая. Согласно уравнению (1), определяли величину эффективного дипольного момента $\mu = \mu_{\text{эфф}}$, приходящегося на мономерное звено в полимере.

Как известно, величина дипольного момента всей макромолекулы M^2 зависит от пространственного расположения N отдельных полярных групп вдоль цепи и связана с $\mu_{\text{эфф}}$ следующим соотношением:

$$M^2 = N\mu_{\text{эфф}} = N\mu_0^2 g,$$

где μ_0 — дипольный момент мономера.

Поэтому величина $\mu_{\text{эфф}}$ дает информацию о влиянии различных факторов на пространственное расположение боковых полярных групп.

Результаты и их обсуждение

Наиболее полная информация о влиянии структуры полимера на дипольный момент может быть получена при сравнительном изучении результатов исследования соответствующих высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений. Поэтому в первую очередь будет рассмотрено влияние строения алкильного радикала на дипольный момент алкилакрилатов и алкилметакрилатов.*

На рисунке в качестве иллюстрации даны концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема А-10 и МА-8. Аналогичные зависимости наблюдаются и для остальных изученных в данной работе систем. Из концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости и удельного объема были получены значения $\alpha = (d\varepsilon / dw_2)_{w_2=0}$ и $\beta = (dv / dw_2)_{w_2=0}$, необходимые для расчета дипольного момента по формуле (1); эти параметры приведены в табл. 1.

В табл. 2 представлены дипольные моменты рассматриваемых соединений.

Из приведенных данных видно, что μ_0 несколько выше для гомологов метакрилатов, чем для соответствующих гомологов акрилатов, и меняется

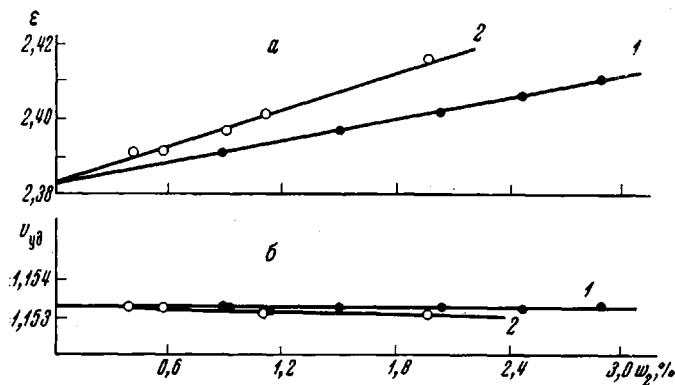
при увеличении числа метиленовых групп в алкильной цепочке. Наиболее существенные изменения при малых n .

Вклад составляющей дипольного момента алкильного радикала в суммарный μ_0 всей молекулы не зависит от числа метиленовых групп. Это следует из сопоставления величин дипольных моментов в гомологическом ряду метилалкилкетонов, где дипольные моменты, определяемые вкладом основной полярной группы, остаются постоянными при увеличении числа метиленовых групп в алкильном радикале от 1 до 5 [9, 10].

* В дальнейшем в статье для соответствующих гомологов будут использованы обозначения для ряда акрилатов: мономеры А- n , полимеры ПА- n , для ряда метакрилатов: мономеры МА- n , полимеры ММА- n , где n — число углеродных атомов в боковой метиленовой цепи.

При исследовании дипольных моментов алкилакрилатов и алкилметакрилатов следует принимать во внимание условия внутреннего вращения полярных групп друг относительно друга. Как было показано ранее для алкилметакрилатов, внутреннее вращение относительно связи С—О уже при малых n является заторможенным [6]. Поэтому изменение дипольного момента в гомологах с различной длиной алкильного радикала может быть обусловлено различным характером внутреннего вращения полярных групп С=О и С—О—С друг относительно друга.

В табл. 2 приведены также значения $\mu_{\text{эфф}}$. Переход от низших гомологов к более высоким сопровождается изменением $\mu_{\text{эфф}}$ полимеров, которая определяется, с одной стороны, дипольным моментом свободной мономерной единицы μ_0 (дипольный момент мономера), с другой — условиями корре-



Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (а) и удельного объема v (б) в толуоле при 20° алкилакрилата (А-10) (1) и октилметакрилата (МА-8) (2)

ляции во взаимной ориентации полярных групп в пространстве, которые, в первую очередь, зависят от структуры и жесткости основной цепи.

При исследовании оптических и гидродинамических свойств полимеров с цепными боковыми группами [3] было показано, что термодинамическая жесткость основной цепи остается постоянной при увеличении числа метиленовых групп в боковой цепи от 1 до 8. При этом число мономерных единиц в сегменте Куна составляет около 8 единиц, что характерно для гиб-

Таблица 2
Дипольные моменты и параметры корреляции в толуоле, 20°

n	$\mu_0, \text{дебаи}$	$\mu_{\text{эфф}}, \text{дебаи}$	g	n	$\mu_0, \text{дебаи}$	$\mu_{\text{эфф}}, \text{дебаи}$	g
Алкилакрилаты							
1	1,63	1,45	0,79	1	1,70	1,33	0,60
2	1,75	—	—	2	1,82	1,35	0,55
7	1,74	1,57	0,81	4	1,84	1,40	0,58
10	1,75	1,58	0,80	8	1,81	1,43	0,62
Алкилметакрилаты							

коцепных полимеров. Можно предположить, что в этих условиях корреляция боковых полярных групп в данном гомологическом ряду должна быть одной и той же. Относительной мерой корреляции боковых полярных групп полимера является величина параметра $g = \mu_{\text{эфф}}^2 / \mu_0^2$, значения которого для полиалкилметакрилатов и полиалкилакрилатов приведены в табл. 2. Видно, что величина g при 20° остается для каждого ряда примерно постоянной в пределах точности определения ($\pm 0,04$). Это в самом деле указывает на то, что при одинаковой термодинамической жесткости и струк-

туре основной цепи в гибкоцепных полимерах корреляции боковых полярных групп идентичны. Поэтому увеличение эффективного дипольного момента в обоих рядах при удлинении бокового радикала определяется соответствующим изменением дипольного момента свободной мономерной единицы. Это изменение μ_0 , как было показано выше, обусловлено влиянием структуры алкильного радикала на условия внутреннего вращения полярных групп в мономерном звене.

В то же время, абсолютное значение величин g в полиакрилатах и полиметакрилатах различно. Среднее значение g полиалкилакрилатов составляет $\sim 0,8$, а полиалкилметакрилатов $\sim 0,6$, что свидетельствует о различной корреляции полярных групп в этих рядах. Из исследования размеров полимерных цепей известно [11], что введение CH_3 -группы в α -положение почти не влияет на термодинамическую жесткость цепи. Так, для ПА-1 и ПМА-1 параметр $\sigma = L^2 / L_{\text{св.в}}^2$ (где L — размеры цепи в θ -растворителе, $L_{\text{св.в}}$ — размеры цепи в случае свободного вращения) составляет 2,05 и 2,08 соответственно. Поэтому различие в условиях корреляции полярных групп боковых цепей этих рядов определяется, по-видимому, стерическим влиянием объемной CH_3 -группы в α -положении на пространственное расположение боковых цепей, что приводит к неодинаковой взаимоориентации полярных групп в полиалкилакрилатах и полиалкилметакрилатах.

Выводы

1. Проведено определение дипольных моментов полимеров и мономеров акрилового и метакрилового ряда с числом углеродных атомов в алкильном радикале не более 10.
2. Изучение дипольных моментов мономеров выявило влияние длины алкильного радикала на характер внутреннего вращения полярных групп.
3. Корреляция боковых групп в исследованных гомологах полимеров, имеющих гибкую цепь, не зависит от числа метиленовых групп в алкильном радикале.
4. Различная степень корреляции полярных боковых групп в полиалкилакрилатах и полиалкилметакрилатах обусловлена стерическим влиянием группы CH_3 в α -положении.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
8 V 1970

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
2. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 140, 1970.
3. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, Д. Харди, К. Нитрай, Высокомолек. соед. A11, 349, 1969.
4. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A11, 2528, 1969.
5. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Высокомолек. соед., 4, 270, 1962.
6. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A13, 71, 1971.
7. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Андреева, Высокомолек. соед., A9, 2693, 1967.
8. Т. П. Андреева, Л. Л. Бурштейн, Заводск. лаб., 33, 1583, 1967.
9. A. L. McClellan, Tables of experimental dipole Momentz, San Francisko — London, 1964.
10. C. P. Smyth, Dielectric Behavior and structure, New York — Toronto — London, 1964.
11. M. Kurata, W. Stockmayer, Forschr. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.