

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1972

УДК 541.(64 + 8 + 135)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ ПОЛИМЕРОВ С ЦЕПНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

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

Исследование гидродинамических и оптических свойств макромолекул с цепными боковыми группами на примере полизифиров акриловой метакриловой и алкоксибензойной кислот привело к выводу о наличии ориентационного порядка в боковых цепях макромолекул [1—3]. В связи с этим представляется важным рассмотреть условия внутреннего вращения полярных групп, которые соединяют основные и боковые цепи. Непосредственная информация об этих явлениях может быть получена при исследовании дипольных моментов соответствующих полимеров и мономеров.

В данной работе приведены результаты исследования дипольных моментов полигексадецилакрилата (ПА-16), полигексадецилметакрилата (ПМА-16), поливинилстеарата (ПВСт-17) и соответствующих мономеров (А-16, МА-16, ВСт-17).

Изучение релаксации дипольной поляризации полимеров в растворе позволяет получить информацию о кинетических свойствах боковых полярных групп. С этой целью в работе проведено исследование релаксации дипольной поляризации в растворе двух полимеров с цепными боковыми группами на примере полиоктилметакрилата (ПМА-8), полигексадецилметакрилата (ПМА-16).

#### Экспериментальная часть

Синтез мономеров А-16, МА-16 и ВСт-17 и полимеров ПМА-8, ПМА-16, ПА-16 и ПВСт-17 проводили в соответствии с описанными методиками [4]. Структура и свойства этих соединений описаны в работах [4, 5].

Дипольные моменты определяли на основе измерения концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости и удельных объемов растворов с экстраполяцией на бесконечное разбавление. Методика измерения диэлектрической проницаемости и удельных объемов описаны ранее [6].

Расчет дипольных моментов проводили по методу Кумлера [7]  $\mu = 0,0128 \{ (P_{2\infty} - R_D) \cdot T \}^{1/2}$

$$P_{2\infty} = \frac{3aV_0}{(\varepsilon_0 + 2)^2} M + (V_0 + \beta) \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} M, \quad (1)$$

где  $\mu$  — дипольный момент,  $R_D$  — мольная рефракция,  $M$  — молекулярный вес мономера или звена полимера,  $P_{2\infty}$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $V_0$  — мольная поляризация, диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении. Величины  $a = (d\varepsilon / dw_2)_{w_2=0}$  и  $\beta = (dv / dw_2)_{w_2=0}$  определяли из зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и удельного объема  $v$  от весовой концентрации вещества в растворе  $w_2$ . Точность определения дипольного момента составляла  $\pm 0,02$  дебая.

Согласно уравнению (1), определяли величины дипольного момента мономера  $\mu = \mu_0$  и эффективного дипольного момента, приходящегося на мономерное звено в полимере  $\mu = \mu_{\text{эфф}}$ . Как известно [8], отношение  $g = \mu_{\text{эфф}}^2 / \mu_0^2$  ( $g$  — корреляционный параметр) позволяет оценить корреляцию в ориентациях полярных групп, которая отражает условие внутреннего вращения в данном полимере. Исследование релаксации дипольной поляризации ПМА-8 и ПМА-16 в растворах в толуоле было прове-

дено в интервале температур  $-100 \pm 80^\circ$  на частотах  $5 \cdot 10^6 - 7,7 \cdot 10^7$  Гц. Методика измерений вещественной и минимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  аналогична описанной ранее в работе [9].

### Результаты и их обсуждение

**Дипольные моменты полимеров с цепными боковыми группами.** На рис. 1 приведены зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов в толуоле при  $20^\circ$  мономеров МА-16, ВСт-17 и полимеров ПМА-16 и ПВСт-17 от весовой концентрации. Аналогичные зависимости были получены для А-16 и ПА-16. Определенные из этих зависимостей параметры  $a$ ,  $b$ , а также значения дипольных моментов, рассчитанные по формуле (1), приведены в таблице.

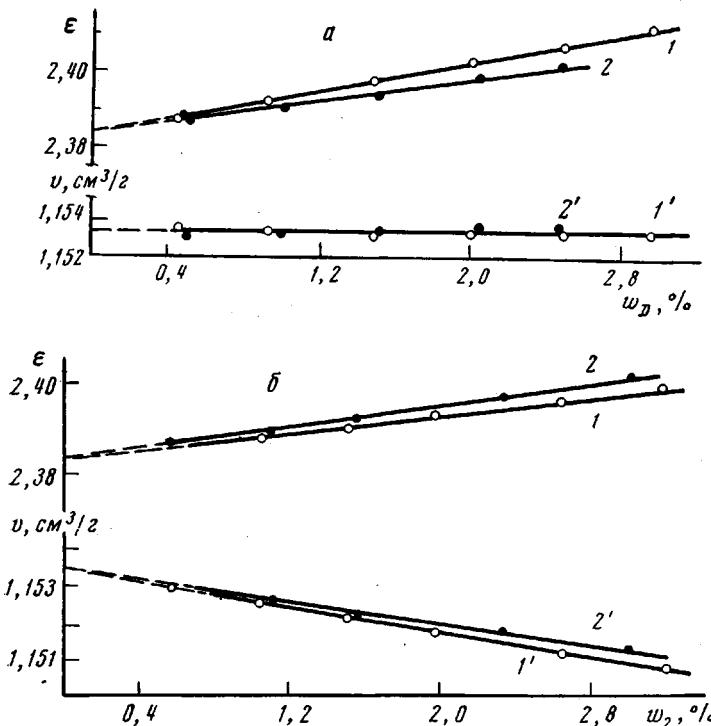


Рис. 1. Зависимость  $\epsilon$  (1, 2) и  $v$  (1', 2') для мономеров (а) и полимеров (б) от их весовой концентрации в толуоле

а: 1, 1' — МА-16; 2, 2' — ВСт-17; б: 1, 1' — ПМА-16; 2, 2' — ПВСт-17

Наибольший интерес представляет рассмотрение величин  $g = \mu_{\text{эфф}}^2 / \mu_0^2$ , отражающих условия корреляции полярных групп в данных полимерах. Ниже представлены величины  $g$  ПМА-16, ПА-16 и ПВСт-17, а также значения корреляционных параметров исследованными нами ранее [10, 11] гомологов соответствующих рядов с числом углеродных атомов в боковой цепи от 1 до 10 (полиалкилметакрилаты ПМА-(1-8), полиалкилакрилаты ПА-(1-10) и поливинилпропионат (ПВП)) в бензоле при  $20^\circ$ .

| Полимер | ПМА-16 | ПМА-(1-8) | ПА-16 | ПА-(1-10) | ПВСт | ПВП* |
|---------|--------|-----------|-------|-----------|------|------|
| $g$     | 0,60   | 0,60      | 0,68  | 0,80      | 0,93 | 0,87 |

Из сопоставления значений корреляционных параметров для представителей трех рядов видно, что величина корреляционного параметра независимо от числа углеродных атомов в алкильном радикале определяется способом присоединения боковой цепи к основной.

\*  $g$  для ПВП дано в бензоле.

Присоединение боковой цепи через эфирный кислород увеличивает  $g$  в случае ПВСт-17 до 0,93 по сравнению с ПА-16 и ПМА-16 (0,68 и 0,60 соответственно), где к основной цепи непосредственно присоединена полярная группа С=О. Аналогичное отличие наблюдается и в первых гомологах указанных рядов. Величина  $g$  ПВП выше чем  $g$  соответствующих полимеров рядов полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов.

Параметры  $\alpha$ ,  $\beta$  и дипольные моменты мономеров и полимеров  
(толуол, 20°)

| Мономеры |          |         |                 | Полимеры |          |         |                            |
|----------|----------|---------|-----------------|----------|----------|---------|----------------------------|
| вещество | $\alpha$ | $\beta$ | $\mu_0$ , дебаи | вещество | $\alpha$ | $\beta$ | $\mu_{\text{эфф}}$ , дебаи |
| А-16     | 0,95     | 0       | 1,79            | ПА-16    | 0,65     | -0,074  | 1,48                       |
| МА-16    | 0,93     | 0       | 1,81            | ПМА-16   | 0,57     | -0,089  | 1,40                       |
| ВСт-17   | 0,64     | 0       | 1,59            | ПВСт-17  | 0,69     | -0,08   | 1,53                       |

Как указывалось выше, исследования гидродинамических и оптических свойств молекул ПА-16, ПМА-16 и простого винилового эфира с 16 углеродными атомами в боковой цепи привели к выводу о наличии внутримолекулярной упорядоченности регулярно построенных алкильных разветвлений и образовании внутримолекулярной структуры с ориентационным ближним порядком [1–3].

В то же время абсолютное значение величин корреляционных параметров, характеризующих внутреннее вращение полярных групп, соединяющих боковые и основные цепи в полимерах с длинными боковыми группами, близко к наблюдаемым значениям  $g$  соответствующих первых гомологов. Это может свидетельствовать о том, что условия внутреннего вращения в полярных группах примерно те же, что и в первых гомологах.

Релаксация дипольной поляризации в полимерах с цепными боковыми группами. При исследовании релаксации дипольной поляризации были использованы растворы полимеров в толуоле, мольная концентрация которых составляла ~2%. Как было показано ранее при исследовании ПМА-1, параметры релаксационного процесса в растворе не зависят от концентрации в интервале от 2 до 5% [9]. На рис. 2 приведены температурные зависимости  $\epsilon''$  растворов ПМА-8 при разных частотах. Мольная концентрация полимера в растворе составляла 2,5%. Аналогичные зависимости были получены для ПМА-16 в толуоле. Для того чтобы оценить и сопоставить параметры процессов релаксации дипольной поляризации в ПМА-8 и ПМА-16 были построены зависимости времени релаксации от температуры. Наивероятнейшее время релаксации  $\tau$  определяли из условия  $\tau = 1/2\pi f_{\max}$ , где  $f_{\max}$  — частота, при которой наблюдается максимальное значение  $\epsilon''$ . На рис. 3 приведены зависимости  $\lg \tau$  от  $1/T$  для ПМА-8 и ПМА-16. Здесь же для сопоставления дана зависимость времени релаксации от температуры для ПМА-4 по данным работы [12]. Как видно, температурная зависимость времени релаксации для полимеров с длинными боковыми цепями, как и в случае первых гомологов (ПМА-1 и ПМА-4), описывается соотношением  $\tau = \tau_0 \exp \Delta U / RT$ . Ниже приведены значения  $\tau_0$  и  $\Delta U$  для ПМА-4, ПМА-8 и ПМА-16.

| Полимер                        | ПМА-4 | ПМА-8 | ПМА-16 |
|--------------------------------|-------|-------|--------|
| $\Delta U$ , ккал/моль         | 6,0   | 6,3   | 7,8    |
| $\tau_0 \cdot 10^{-13}$ , сек. | 2,0   | 1,7   | 0,4    |

Из приведенных данных видно, что параметры процесса релаксации дипольной поляризации ПМА-4 и ПМА-8 практически не отличаются друг от друга. В то же время переход к более высокому гомологу (ПМА-16) вызывает небольшое изменение величины энергии активации наблюдаеться

мого процесса от 6,3 до 7,8 ккал/моль. Времена релаксации при 20° составляют  $6,3 \cdot 10^{-9}$  и  $1,8 \cdot 10^{-8}$  сек. для ПМА-8 и ПМА-16 соответственно. Однако абсолютные значения энергии активации и времен релаксации ПМА-8 и ПМА-16 указывают на то, что механизм процесса релаксации дипольной поляризации тот же, что и в исследованных ранее гибкоцепных полиэфи-

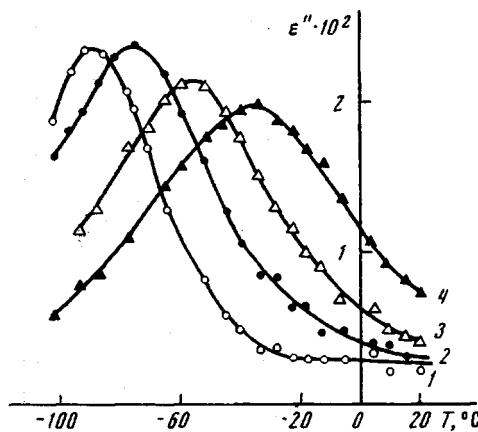


Рис. 2

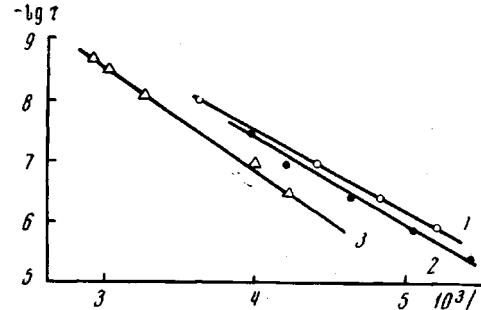


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $\epsilon''$  от температуры раствора полиоктилметакрилата в толуоле  $f \cdot 10^5 = 0.5$  (1); 1.5 (2); 5 (3); 15 г/ (4)

Рис. 3. Зависимость времени релаксации от температуры: 1 — ПМА-4, 2 — ПМА-8, 3 — ПМА-16

рах метакриловой кислоты с числом углеродных атомов в боковой цепи от 1 до 4 [12, 13]. Наблюдаемое увеличение энергии активации и времен релаксации в ПМА-16 может объясняться некоторым небольшим изменением кинетических свойств боковой полярной группы, обусловленным наличием ориентационного порядка в алкильных радикалах.

Таким образом, в отличие от результатов исследования дипольных моментов, которые показали независимость условий внутреннего вращения полярной группы, соединяющей основные и боковые цепи, от длины бокового алкильного радикала, кинетические свойства боковых полярных групп в общем меняются при переходе к более высоким гомологам.

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными по термоэластическому поведению гребнеобразных поликарилатов и полиметакрилатов [14], где было обнаружено, что динамические свойства полимеров с длинными боковыми ответвлениями мало зависят от длины бокового алкильного радикала, но определяются почти целиком гибкостью основной цепи.

### Выводы

1. Проведено исследование дипольных моментов и релаксации дипольной поляризации полимеров с цепными боковыми группами.
2. Полученные значения корреляционных параметров свидетельствуют об идентичности условий внутреннего вращения полярных групп в полимерах с длинной боковой цепью и в первых гомологах соответствующих рядов.
3. Показано, что в полигексадецилметакрилате механизм релаксации дипольной поляризации тот же, что и в гибкоцепных полиэфирах метакриловой кислоты, однако наличие длинной боковой цепи приводит к небольшому изменению параметров этого процесса.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
12 II 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогов, Д. Харди, К. Нитрай, Высокомолек. соед., А11, 345, 1969.
2. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А11, 2528, 1969.
3. Е. В. Корнеева, В. Н. Цветков, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А12, 1369, 1970.
4. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 216, 1969; Ю. А. Зубов, Б. С. Петрухин, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., Б12, 290, 1970.
5. Б. С. Петрухин, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А12, 140, 687, 1970.
6. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., А12, 1314, 1970.
7. J. H. Halverstadt, W. Kumler, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2988, 1942.
8. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
9. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966.
10. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., Б13, 621, 1971.
11. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Высокомолек. соед., 4, 270, 1962.
12. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 1377, 1966.
13. A. North, R. Phillips, Trans. Faraday Soc., 63, 1537, 1967.
14. Д. Х. Халиков, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А14, 218, 1972; Н. А. Платэ, Д. Х. Халиков, В. П. Шибаев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А14, 226, 1972.

---

## INVESTIGATION OF DIPOLE POLARIZATION IN SOLUTION OF POLYMERS WITH CHAIN SIDE GROUPS

*T. I. Borisova, L. L. Burshtein, V. P. Malinovskaya,  
T. P. Stepanova, N. A. Plate, V. P. Shibaev*

### Summary

The dipole moments of poly(hexadecyl acrylate), poly(hexadecyl methacrylate), poly(vinyl stearate) and their respective monomers have been studied. The internal rotation conditions of polar groups differ little for polymers with a long side chain and for the first homologs of the series. At the same time, the investigation of the relaxation of dipole polarization has shown the parameters of this process to depend on the side group length.

---