

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ ПОЛИМЕРА В РАСТВОРЕ

Л. Л. Бурштейн, В. Н. Малиновская, Т. П. Степанова

В настоящее время известно, что ряд параметров, характеризующих внутримолекулярное близкодействие в полимерной цепи, зависит от растворителя. Наибольшее количество результатов в этой области получено в разбавленных растворах при оценке невозмущенных размеров полимерной цепи [1], а также при исследовании оптической анизотропии [2]. В связи с этим высказываются предположения об образовании комплексной структуры между молекулами растворителя и боковыми группами полимера, об ориентации молекул растворителя полимерными молекулами.

С целью детального выяснения природы этого явления целесообразно исследование тех свойств полимеров в растворе, которые зависят в первую очередь от внутримолекулярного близкодействия в полимерной цепи.

В данной работе проведено исследование дипольных моментов в различных растворителях.

Как известно [3], дипольный момент на мономерное звено цепи $\mu_{\text{эфф}}$ и параметр корреляции $g = \mu_{\text{эфф}}^2 / \mu_0^2$, где μ_0 — дипольный момент изолированного звена, определяются теми же структурными параметрами, зависящими от близкодействия, что и невозмущенные размеры полимерной цепи.

Известным преимуществом диэлектрического метода является возможность исследования в тех же растворителях низкомолекулярных аналогов. Это позволяет выявить влияние специфической структуры макромолекул в рассматриваемом явлении.

Экспериментальная часть

В работе исследовали дипольные моменты поли-*n*-хлорстиrola (ППХС) в индивидуальных и смешанных растворителях. Получение и фракционирование ППХС описаны в работе [4]. Дипольные моменты определяли в бензоле, этилбензole, в смеси изопропилбензола с толуолом (объемное соотношение 3 : 1), в смеси CCl_4 с толуолом (объемное соотношение 2 : 1). θ -точка в системе ППХС — этилбензол составляет -15° [5], а в системе ППХС — смесь CCl_4 с толуолом -30° [6]. В качестве параметра, характеризующего термодинамические свойства изученных систем, определяли $[\eta]$, измеренную во всех растворителях при 20° в капиллярном вискозиметре Оствальда. Значения $[\eta]$ приведены ниже.

| Растворители | бензол | этилбензол | CCl_4 — толуол (2 : 1) | изопропилбен- зол — толуол (3 : 2) |
|-----------------|--------|------------|------------------------------------|--|
| $[\eta]$, дл/г | 1,50 | 1,25 | 1,09 | 0,85 |

Дипольные моменты определяли путем измерения концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости и удельных объемов растворов с экстраполяцией на бесконечное разбавление. Методика измерения диэлектрической проницаемости и удельных объемов описаны в [7].

Расчет дипольных моментов проводили с экстраполяцией на бесконечное разбавление [8] по формуле

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

$$P_{2\infty} = \frac{3av_0}{(\varepsilon_0 + 2)^2} M + (v_0 + \beta) \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} M,$$

где R — мольная рефракция, $P_{2\infty}$, ε_0 , v_0 — мольные поляризация, диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении соответственно, $a = -(dv/dw_2)_{w_2=0}$ и $\beta = -(dv/dw_2)_{w_2=0}$ определяли из зависимостей диэлектрической проницаемости и удельного объема от весовой концентрации в растворе. Точность определения дипольного момента составляла $\pm 0,02 D$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема от весовой концентрации в растворе для ППХС в этилбензоле и ППХС в смеси изопропилбензол — толуол. Аналогичные зависимости были получены и для других указанных в работе систем.

Как видно из приведенной таблицы, дипольный момент на мономерное звено ППХС в изученных растворителях не остается постоянным, а уменьшается от величины 1,48 в бензоле до 1,36 дебая в смеси изопропилбензол — толуол. Ранее [9] нами были проведены измерения дипольного момента ППХС в трех индивидуальных растворителях: толуоле,

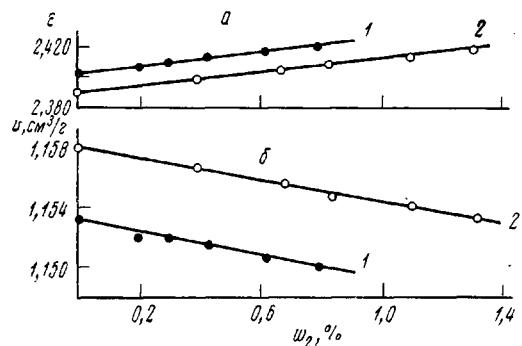


Рис. 1

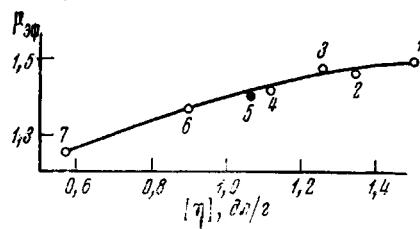


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и удельного объема (б) от концентрации для растворов ППХС в этилбензоле (1) и в смеси изопропилбензол — толуол (3:1) (2)

Рис. 2. Зависимость дипольного момента ППХС от характеристической вязкости в бензоле (1); толуоле (2); этилбензоле (3); *n*-ксилоле (4); в системах CCl_4 — толуол (5) и изопропилбензол — толуол (6) и в изопропилбензоле (7)

n-ксилоле и изопропилбензоле. При этом указывалось на возможную связь величины дипольного момента и характеристической вязкости. Поэтому целесообразно совместное обсуждение результатов, приведенных в данной работе и в [9]. Как видно из рис. 2, уменьшение η во всех растворителях, как индивидуальных, так и смешанных, приводит к монотонно-

Дипольные моменты ППХС в различных растворителях при 20°, рассчитанные по формуле (1)

| Растворитель | ϵ_0 | v_0 | α | β | $\mu_{\text{эфф}}$ |
|--------------------------|--------------|--------|----------|---------|--------------------|
| Бензол | 2,286 | 1,1375 | 2,0 | -0,35 | 1,48 |
| Этилбензол | 2,402 | 1,1531 | 2,0 | -0,38 | 1,46 |
| CCl_4 — толуол | 2,296 | 0,7407 | 2,6 | 0,11 | 1,39 |
| Изопропилбензол — толуол | 2,390 | 1,1579 | 1,7 | -0,36 | 1,36 |

му уменьшению дипольного момента. Более резкое уменьшение дипольного момента наблюдается в области малых значений η , т. е. в плохих растворителях. В хороших растворителях сходной химической структуры (бензол, толуол, этилбензол) величина дипольного момента практически не меняется.

Как известно, зависимость $\mu_{\text{аф}}$ от η растворителя нельзя связать с влиянием объемных эффектов и дальнодействием в полимерной цепи. Экспериментальным подтверждением отсутствия влияния дальнодействия на дипольный момент на монозвено цепи может являться тот факт, что эта величина не зависит от молекулярного веса [10]. Известным аргументом в пользу этого является также исследование блок-сополимеров при широком варьировании состава этих систем. При изменении состава в блок-сополимерах меняется дальнодействие и объемные эффекты [11]. В то же время дипольный момент в блок-сополимерах не зависит от состава и равен дипольному моменту гомополимера [12].

В ряде теоретических работ [13] указывалось, что зависимость дипольного момента от дальнодействия в полимерной цепи возможна в гибкоцепных полимерах лишь при наличии продольной составляющей дипольного момента вдоль основного контура цепи. Поэтому наблюдаемый в данной работе эффект — зависимость $\mu_{\text{аф}}$ от η — не может быть связан с изменением дальнодействия и объемными эффектами, которые существенно меняются при переходе от хорошего растворителя к плохому.

Зависимость μ от растворителя имеет место и в низкомолекулярных соединениях. Известно, что μ , измеренный в газообразном состоянии, почти всегда отличается от величины, измеренной в растворе. В ряде случаев это различие составляет значительную величину. Дипольный момент молекулы, измеренный в растворе μ_p , можно рассматривать как сложную величину, состоящую в первом приближении из двух слагаемых

$$\mu_p = \mu_r + \Delta\mu,$$

где μ_r — дипольный момент, измеренный в газе, и $\Delta\mu$ — дипольный момент, возникающий от взаимодействия ближнего порядка молекул растворителя и растворенного вещества. Установлено, что в низкомолекулярных соединениях величина $\Delta\mu$ определяется формой и размером молекул [14]. В связи с указанным явлением, которое имеет место в обычных низкомолекулярных соединениях, необходимо, по-видимому, подойти и к рассмотрению результатов исследования дипольных моментов в полимерных системах.

Тот факт, что дипольный момент на монозвено макромолекулы зависит от растворителя, связан в первую очередь с тем, что полярное монозвено взаимодействует с окружающими его молекулами растворителя. Фактически речь может идти об определенном экранировании полярного монозвена молекулами растворителя. Однако в полимерной молекуле это явление более сложное, чем в случае низкомолекулярных соединений. Ранее [9] было показано, что дипольный момент низкомолекулярного аналога ППХС *n*-хлорэтилбензола имеет примерно одну и ту же величину в сходных по химической структуре растворителях: в толуоле — 1,66, *n*-ксилоле — 1,67 и изопропилбензоле — 1,69 дебая. Это объясняется тем, что молекулярное близкодействие в этих системах является одним и тем же и определяется в первую очередь наличием ароматических циклов в молекуле *n*-хлорэтилбензола и указанных растворителях. В то же время в полимере величина дипольного момента на монозвено в тех же растворителях определяется не только химической структурой, но и, как видно из рис. 2, термодинамическим качеством растворителя. Дипольные моменты ППХС в сходных по химической структуре, но крайних в данном случае по термодинамическому качеству растворителях — бензole и изопропилбензоле — составляют 1,48 и 1,24 дебая соответственно. Это связано, по-видимому, с тем, что в хороших растворителях из-за взаимодействия полярных звеньев цепи с молекулами растворителя ослабляется взаимная корреляция диполей в полимерной цепи. В то же время в плохих растворителях благодаря более компактной структуре клубка экранирование монозвеньев молекулами растворителя осложняется. Это в свою очередь

приводит к усилению взаимной корреляции звеньев цепи. Величина дипольного момента в этом случае должна приближаться к той, которая определяется конформационными свойствами и условиями внутреннего вращения в изолированной цепи.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. T. W. Bates, J. Biggins, K. Ivin, Makromolek. Chem., 87, 180, 1965; T. W. Bates, K. Ivin, Polymer, 8, 263, 1967; A. Donados, H. Benoit, Macromolecules, 4, 279, 1971.
2. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев, Докл. АН СССР, 153, 1062, 1963; Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Высокомолек. соед., 8, 1359, 1966.
3. О. Б. Птицын, Т. М. Бирштейн, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
4. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., А15, 73, 1973.
5. Y. Izumi, Y. Miyake, Report Progress Polymer Phys. Japan, 13, 13, 1970.
6. K. Kubo, K. Ogino, Report Progress Polymer Phys. Japan, 10, 7, 1967.
7. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., А13, 71, 1971.
8. J. Halverstadt, W. Kumler, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2988, 1942.
9. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., А11, 2537, 1969.
10. C. G. Le Feuvre, R. J. W. Le Feuvre, G. M. Parkins, J. Chem. Soc., 1960, 1814; Le de Brouckere, A. Lecocq, Bull. Chem. Soc. Belge, 70, 549, 1961.
11. J. Urvin, Makromolek. Chem., B78, 194, 1964.
12. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, С. И. Кленин, В. П. Малиновская, А. Н. Черкасов, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., А10, 556, 1968.
13. W. Stockmayer, Pure Appl. Chem., 15, 539, 1967; K. Nagai, J. Ishikawa, Polymer J., 2, 416, 1971.
14. W. P. Soppiger, R. P. Clark, C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1379, 1942.

УДК 541.64:547.593

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ 2,6-ДИВАНИЛИДЕНЦИКЛОГЕКСАНОНА

*O. B. Смирнова, A. Я. Вайнер, B. A. Байрамов,
Н. В. Белых, B. B. Коршак*

Светочувствительные полимеры, способные структурироваться с потерей растворимости под действием УФ-облучения, находят все большее применение в различных отраслях промышленности: при изготовлении офсетных цинкографических печатных форм, печатных плат и схем, в процессах электрохимического фрезерования и гравирования и т. д.

Такие полимеры содержат фотолабильные группировки, способные димеризоваться при соответствующем экспонировании. К числу указанных группировок относится и бензальцетофенон (халкон). Известно, что халкон и его производные могут конденсироваться по стирильным двойным связям с образованием циклических димеров [1]. В патентной литературе описан ряд поликарбонатов, которые содержат халконные группировки и обладают достаточно высокой светочувствительностью [2-4].

Представляло интерес более подробное изучение основных закономерностей синтеза поликарбонатов на основе весьма доступного 2,6-диванилиденциклогексанона (ДВЦ) методом поликонденсации на поверхности раздела двух фаз. Было исследовано влияние ряда факторов, в частности природы органической фазы, концентрации избытка реагентов на совместную поликонденсацию фосгена и смеси ДВЦ и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (ДОФП). Поскольку гомополикарбонат на основе ДВЦ практически