

УДК 541(64+8):539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ  
В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРА В КРИТИЧЕСКИХ  
И ПРЕДКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

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

Проведено исследование дипольной поляризации поли- $\beta$ -нафтилметакрилата в критических и предкритических условиях. Показано, что при  $T=T_{kp}$  происходит изменение молекулярной подвижности боковых полярных групп и изменение внутримолекулярного взаимодействия.

Исследование дипольной поляризации полимеров в растворе показало, что ухудшение качества растворителя приводит к изменению параметров локальной внутримолекулярной подвижности и дипольных моментов полимерной цепи.

В плохих по термодинамическому качеству растворителях время релаксации и энергия активации процесса, связанного с локальной подвижностью боковых полярных групп, больше, чем в хороших [1, 2]. Дипольный момент и параметр корреляции уменьшаются при ухудшении качества растворителя, что свидетельствует об увеличении взаимной корреляции боковых полярных групп в этих условиях [3].

Указанное изменение несомненно обусловлено сложным комплексом явлений на молекулярном и надмолекулярном уровнях в предкритической области. Наиболее детальное исследование молекулярных параметров системы в этих условиях было проведено в работах по изучению критической опалесценции растворов, парциального удельного объема и спектроскопии [4–9].

В данной работе с целью получения информации о молекулярной подвижности полярных групп полимерной цепи и их взаимной корреляции в предкритических и критических условиях проведено исследование дипольной поляризации растворов полимера.

В качестве объекта исследования использовали поли- $\beta$ -нафтилметакрилат (ПНМА) и его мономер нафтилметакрилат (НМА). Ранее ПНМА изучали в ряде растворителей в критических условиях методом светорассеяния [6]. В данной работе исследовали одну из фракций этого полимера  $M=2 \cdot 10^5$ . Из работы [7] известно, что в системе ПНМА — толуол при  $M=2 \cdot 10^5$  критическая концентрация  $c_{kp}=9,9\%$ , а критическая температура  $T_{kp}=21^\circ$ .

Релаксацию дипольной поляризации исследовали путем измерения вещественной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости в диапазоне частот  $10^4$ — $10^7$  Гц на приборе типа Е9-4 в интервале температур  $-40$ — $60^\circ$ . Исследовали растворы с концентрацией  $c=c_{kp}$  и  $c < c_{kp}$ . Методика определения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  растворов полимеров в данных условиях описана ранее [10]. Дипольные моменты измеряли по общепринятой методике [11]. Измерения проводили при  $T=T_{kp}=21^\circ$ . Концентрации полимера в растворе при определении диэлектрической проницаемости были меньше критической. Расчет дипольного момента проводили с экстраполяцией на бесконечное разбавление по формуле

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

$$P_{2\infty} = \frac{3\alpha v_0}{(\epsilon_0 + 2)^2} M + (v_0 + \beta) \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} M, \quad (2)$$

где  $\mu$  – дипольный момент,  $R_D$  – мольная рефракция,  $P_{2\infty}$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $v_0$  – мольная поляризация, диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении соответственно.  $\alpha = (de/dw_2)_{w_1=0}$  и  $\beta = (dv/dw_2)_{w_2=0}$  определяли из зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема от весовой концентрации вещества в растворе. Точность определения дипольного момента составляла  $\pm 0,02$  деба. Согласно уравнению (1), определяли величину эффективного дипольного момента  $\mu = \mu_{\text{eff}}$ , приходящегося на мономерное звено в полимере. Значение корреляционного параметра, характеризующего взаимную ориентацию боковых полярных групп, определяли из соотношения  $g = \mu_{\text{eff}}^2 / \mu_0^2$ , где  $\mu_0$  – дипольный момент изолированного мономерного звена, равный дипольному моменту мономера. С этой целью в работе определяли дипольные моменты мономера НМА. Исследование дипольных моментов ПНМА и НМА проводили в двух растворителях: бензоле и толуоле.

Расчет дипольного момента при конечной концентрации полимера в растворе  $c < c_{\text{кр}}$  осуществляли по формуле [12]

$$\mu = 0,0128 \{ ([P_2]_{x_2} - R_D) T \}^{1/2},$$

где  $[P_2]_{x_2}$  – мольная поляризация полярной составляющей в растворе при мольной концентрации  $x_2$ , определяемая из соотношения:

$$[P_2]_{x_2} = \frac{\varepsilon_{12}-1}{\varepsilon_{12}+2} v_{12} M_2 + \left( \frac{1}{x_2} - 1 \right) M_0 \left[ \frac{\varepsilon_{12}-1}{\varepsilon_{12}+2} v_{12} - \frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon_0+2} v_0 \right] \quad (3)$$

Как видно из рис. 1, в области температур  $-40 - 40^\circ$  наблюдается процесс релаксации дипольной поляризации. Указанный интервал температур включает область истинного раствора ( $T > 21^\circ$ ) и область ниже  $T_{\text{кр}}$  ( $T < 21^\circ$ ). Аналогичные зависимости были получены для раствора ПНМА в толуоле при  $c < c_{\text{кр}}$ . Количественные параметры данного процесса (время релаксации и энергии активации) можно получить из температурной зависимости времени релаксации  $\tau$ , которое определяется из соотношения  $\tau = 1/2\pi f_m$  ( $f_m$  – частота, при которой наблюдается максимальное значение  $\varepsilon''$ ).

Из рис. 2 видно, что зависимость  $\lg \tau \sim f \left( \frac{1}{T} \right)$  может быть представлена в виде двух пересекающихся прямых с точкой пересечения при  $T = 21^\circ$ , что совпадает с критической температурой. Для раствора с  $c < c_{\text{кр}}$  (кривая 2) характер зависимости времени релаксации от температуры тот же, а точка пересечения двух прямых соответствует температуре расслаивания раствора данной концентрации. В связи с этим можно отметить, что имеет место корреляция между характерными точками зависимости времени релаксации от температуры и диаграммой фазового состояния раствора.

Процесс релаксации дипольной поляризации, наблюдаемый выше критической температуры при  $c = c_{\text{кр}}$ , характеризуется в исследованном интервале температур значениями времени релаксации  $(2-8) \cdot 10^{-8}$  сек. и энергией активации  $\sim 13$  ккал/моль. Эти величины характеризуют процесс локальной подвижности боковой полярной группы в плохом по термодинамическому качеству растворителе вблизи расслаивания раствора. Ниже критической температуры наблюдается более резкое увеличение времени релаксации при понижении температуры, энергия активации процесса релаксации дипольной поляризации увеличивается до 30 ккал/моль. Это указывает на большую кооперативность процесса ниже критической температуры, которая может быть как следствием агрегирования в системе (обычным в этих условиях), так и результатом глобуллизации (на что указывалось при исследовании критической опалесценции растворов) [7]. Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что в критических условиях происходит изменение механизма процесса молекулярной подвижности боковых полярных групп: кооперативность процесса ниже критической температуры резко возрастает. Одной из возможных причин этого явления может быть изменение внутримолекулярного взаимодействия в макромолекуле в предкритических условиях [7]. Как известно, исследование дипольных моментов макромолекул является одним из методов, позволяющих фиксировать эти изменения.

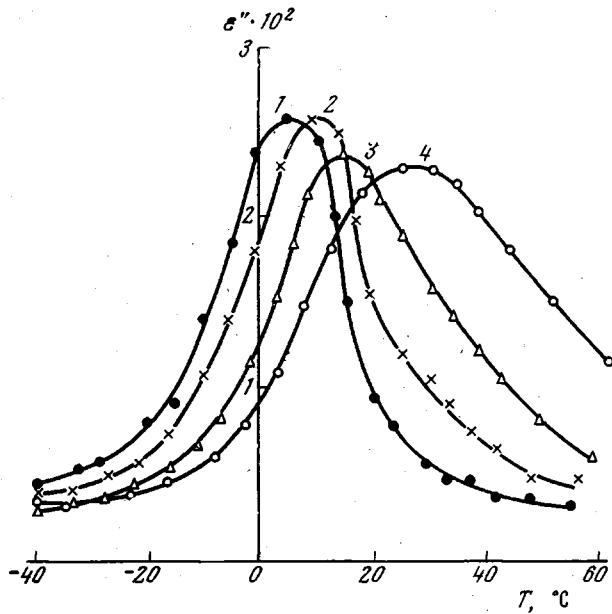


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\epsilon''$  от температуры в растворе ПНМА в толуоле при  $c=c_{kp}$  и  $f \cdot 10^{-5}=0,5$  (1); 1,5 (2); 5 (3) и 15 г/г (4)

Рис. 2. Зависимость времени релаксации от температуры при  $c=c_{kp}$  (1) и  $c < c_{kp}$  (2)

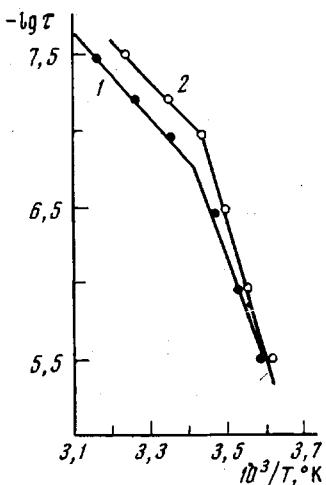


Рис. 2

С этой целью были получены дипольные моменты и параметры корреляции ПНМА в предкритических условиях, т. е. при  $T=T_{kp}$ , при бесконечном разбавлении с  $c < c_{kp}$ .

В таблице представлены значения экспериментальных параметров, на основании которых были проведены соответствующие расчеты дипольных моментов по формулам (1), (2) полимера (ПНМА) и мономера (НМА) в толуоле и бензоле. В отличие от толуола бензол при 21° является хорошим растворителем. Это обстоятельство позволяет считать взаимную корреляцию боковых полярных групп в системе ПНМА — бензол, не зависящей от термодинамического состояния системы [3], и сопоставить значение дипольного момента и корреляционного параметра в этих условиях с соответствующими значениями в предкритической области, т. е. в растворах толуола при 21°.

Как видно из представленных данных, величина инкремента диэлектрической проницаемости  $\alpha$  и дипольного момента  $\mu_0$  НМА практически не зависит от растворителя. Отличие этих величин для ПНМА в бензоле и в толуоле является более существенным. Это свидетельствует о том, что условия корреляции в ориентации боковых полярных групп в ПНМА при  $T=T_{kp}$  в толуоле отличаются от тех, которые имеют место в хорошем растворителе — бензоле. Значение корреляционного параметра  $g=\mu_{\text{эф}}^2/\mu_0^2$  составляет 0,65 и 0,54 соответственно. Данные значения  $g$  указывают на то, что степень ориентационной упорядоченности боковых полярных групп ПНМА в плохом растворителе — толуоле — больше, чем в хорошем. Помимо расчета дипольного момента ПНМА при бесконечном разбавлении был определен дипольный момент в толуоле при конечной концентрации  $c=3\%$  ( $c < c_{kp}$ ) по формуле (3). В этом случае значение дипольного момента составило 1,28 дебая, что указывало на отсутствие концентрационной зависимости в указанном интервале концентраций. Эти данные свидетельствуют о том, что в предкритической области при  $T=T_{kp}$  и  $c < c_{kp}$  имеет место усиление взаимной корреляции в ориентации боковых полярных

групп полимерной цепи, что является отражением изменения внутримолекулярного взаимодействия в полимерной молекуле в предкритической области.

Анализ данных, полученных при исследовании критической опалесценции, парциального удельного объема, спектроскопических данных [4–9], позволяет высказать предположение, что усиление корреляции в ориентации боковых полярных групп полимерной цепи в критической и

#### Дипольные моменты ПНМА и НМА в бензоле и в толуоле при 21°

Растворитель	$\alpha$		$\beta$		$\mu (D)$	
	ПНМА	НМА	ПНМА	НМА	ПНМА	НМА
Толуол	1,08	1,68	-0,38	-0,28	1,28	1,73
Бензол	1,3	1,76	-0,35	-0,24	1,43	1,78

предкритической областях может быть следствием наличия элементов структуры, характерной для состояния «молекулярного латекса» [8].

Таким образом, специфическое состояние молекулярных клубков в критических и предкритических условиях, обнаруженное при исследовании ряда молекулярных параметров [4–9], проявляется при исследовании дипольной поляризации растворов и характеризуется изменением локальной молекулярной подвижности и внутримолекулярным взаимодействием в этих условиях.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность В. Е. Эскину за ценную дискуссию и участие в обсуждении полученных результатов.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
28 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 173, 1973.
- Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Коллоидн. ж., 35, 966, 1973.
- Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., B16, 28, 1974.
- В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 7, 1241, 1965.
- В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 7, 1359, 1965.
- В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 1045, 1966.
- В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., B9, 192, 1967.
- В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., A11, 372, 1969.
- Е. В. Ануфриева, В. А. Самокиш, И. Н. Сердюк, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., B11, 114, 1969.
- Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966.
- Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Высокомолек. соед., 4, 270, 1962.
- Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A11, 2537, 1969.