

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИХЛОРГЕКСИЛИЗОЦИАНАТА И ЕЕ ДИСПЕРСИЯ

Е. И. Рюмчев, Ф. М. Алиев, В. Н. Цветков

Исследованы диэлектрические свойства растворов фракций полихлоргексилизоцианата в интервале молекулярных весов $(0,12-3,06) \cdot 10^5$. Найдена зависимость дипольных моментов и времен диэлектрической релаксации от молекулярного веса фракций. Экспериментально определены число мономерных звеньев в сегменте $S=250$, проекция длины мономерного звена на направление цепи $\lambda=2$ Å и дипольный момент мономерного звена макромолекулы $\mu_0=1,9$ дебай. Оценена кинетическая жесткость молекулярных цепей. Показано, что исследованный полиалкилизоцианат является жесткоцепочным полимером.

Изучение физических свойств растворов полизицианатов показало, что для молекул полиалкилизоцианатов в неполярных растворителях характерна весьма высокая степень жесткости и упорядоченности внутримолекулярной структуры [1-8]. При этом было обнаружено [4, 6], что сильное влияние на конформацию макромолекулы в растворе оказывает химическое строение боковых заместителей. В частности, замена алифатической боковой группы на ароматическую приводит к резкому изменению равновесной жесткости основной цепи; персистентная длина (или сегмент Куна) молекул полибутилизоцианата (ПБИЦ) в 50 раз превышает соответствующую величину для политолилизоцианата (ПТИЦ) [6, 9]. Причины столь значительного различия в равновесной жесткости молекул ПБИЦ и ПТИЦ, по-видимому, следует искать во влиянии химического строения бокового радикала на механизм сопряжения в основной цепи [3, 4, 6, 9, 10], ответственный за специфические конформационные свойства молекул полиалкилизоцианатов.

Данная работа посвящена изучению структуры и конформационных свойств молекул полизицианатов, различающихся строением боковых групп. В качестве метода исследования использовали диэлектрическую поляризацию растворов и ее дисперсию.

Объектом исследования служили фракции полихлоргексилизоцианата (ПХГИЦ), изучавшиеся ранее другими методами [11, 12]. Боковые радикалы молекул ПХГИЦ, кроме алифатической гексильной группы, содержат полярную связь C—Cl, расположенную на конце этой группы.

Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической постоянной $\epsilon=\epsilon'-i\epsilon''$ для растворов фракций ПХГИЦ в тетрахлорметане измеряли в интервале частот $v=10^2-1,5 \cdot 10^6$ Гц. Для измерений ϵ' при $v=10^2-8 \cdot 10^4$ Гц использовали стандартные мосты Р-551 и Р-571, при $v=10^2-8 \cdot 10^2$ и $10^4-8 \cdot 10^4$ Гц проводили дополнительную градуировку приборов с использованием стандартных жидкостей. При этом точность измерений оказалась не ниже $\pm 0,5\%$. В области $v=5 \cdot 10^4-1,5 \cdot 10^6$ Гц для определения ϵ' растворов использовали методику нулевых биений. Измерения ϵ'' выполняли с использованием моста Р-571 в интервале $v=8 \cdot 10^2-5 \cdot 10^3$ Гц с точностью $\pm 5\%$, а также измерителя добротности Е9-4 в области $v=5 \cdot 10^4-1,5 \cdot 10^6$ с точностью $\pm 10\%$. В качестве измерительных ячеек использовали цилиндрические титановые конденсаторы с собственными емкостями $C_0=100 \pm 0,5$ и $74,3 \pm 0,3$ пФ.

Концентрацию растворов с варьировали от $1,2 \cdot 10^{-3}$ до $0,1 \cdot 10^{-3}$ г/см³. Все измерения проводили при 21° . Синтез и фракционирование изученного образца ПХГИЦ

описаны в работе [11]. Молекулярные веса исследованных фракций, определенные в той же работе с использованием диффузионно-седиментационного метода, приведены в таблице.

Для растворов всех изученных фракций ПХГИЦ в тетрахлорметане в области достаточно низких частот обнаружен большой диэлектрический инкремент $\Delta\epsilon_0/c = (\epsilon_0' - \epsilon_0)/c$, где ϵ_0' — статическая диэлектрическая постоянная раствора; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная растворителя.

Значения $\Delta\epsilon_0/c$ для растворов ряда фракций представлены на рис. 1; величины инкрементов, экстраполированные на нулевую концентрацию $(\Delta\epsilon_0/c)_{c \rightarrow 0} = (\Delta\epsilon_0/c)_0$, приведены для всех фракций в таблице.

В исследованном интервале v для растворов всех изученных фракций ПХГИЦ обнаружена сильная дисперсия диэлектрической постоянной ϵ_v' . В качестве иллюстрации на рис. 2 представлена зависимость ϵ' от $\lg v$ для растворов некоторых фракций

Некоторые гидродинамические и диэлектрические характеристики растворов ПХГИЦ в тетрахлорметане

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$(\Delta\epsilon_0/c)_0$	$\tau \cdot 10^5$, сек.	$[\eta]$, д.л./г	F	$v \cdot 10^8$	$\mu^2 / M \cdot 10^{16}$	$(\bar{M}_w)^{1/2}$, дебау
1	12	125	0,02	16	0,19	1,93	1,00	110
2	14	150	0,03	19	0,2	1,82	1,25	130
3	23	295	0,08	42	0,24	1,72	2,20	225
4	31	345	0,16	46	0,18	1,68	2,75	290
5	37	425	0,27	72	0,2	1,70	3,38	350
6	50	500	0,50	110	0,21	1,60	3,95	445
7	55	560	0,93	140	0,17	1,55	4,50	500
8	80	515	1,60	200	0,2	1,48	4,30	585
9	87	588	1,75	200	0,2	—	4,90	650
10	125	665	3,30	350	0,27	1,30	5,50	830
11	137	695	2,00	—	—	—	5,80	890
12	148	720	4,20	410	0,29	1,22	6,00	940
13	162	703	3,20	460	0,4	1,07	5,85	970
14	274	675	10,6	720	0,4	0,9	5,60	1240
15	306	756	16,0	1000	0,38	—	6,30	1390

ПХГИЦ при конечных концентрациях и зависимость ϵ'' от $\lg v$. Из рис. 2 видно, что кривые диэлектрических потерь имеют максимум, который лежит для каждой фракции в области значений ϵ_v' . На рис. 2 приведены также соответствующие построения Коула — Коула. Область частот, в которой наблюдается дисперсия ϵ_v' (и соответственно положение максимума ϵ'') оказалась сильно зависящей от молекулярного веса фракций (рис. 3). С увеличением M дисперсионные кривые резко смещаются в область низких частот.

Экспериментальные данные (рис. 2) свидетельствуют о том, что неравновесные диэлектрические свойства растворов ПХГИЦ могут быть охарактеризованы временем дипольной релаксации τ , которое можно определить с помощью соотношения:

$$\tau = \frac{1}{2\pi\nu_m}, \quad (1)$$

где ν_m — частота, соответствующая максимуму диэлектрических потерь. Значения τ , полученные с использованием экспериментальных данных рис. 2 и 3, а также уравнения (1), приведены для фракций различного молекулярного веса в таблице. Найденная зависимость τ от молекулярного веса (рис. 4) в исследованном интервале M в пределах погрешности эксперимента может быть аппроксимирована выражением $\tau = BM^a$, где $a=2$. Полученное значение a , с одной стороны, означает, что в исследованной области молекулярных весов конформация молекул ПХГИЦ является промежуточной между прямым стержнем ($a=2,8$) и жестким непротекаемым гауссовым клубком ($a=1,5$). С другой стороны, сильная зависимость τ от молекулярного веса непосредственно свидетельствует о высокой кинетической жесткости молекул ПХГИЦ. Как следствие этого основным механизмом дипольной поляризации растворов в электрическом поле является «крупномасштабное» движение молекулярной цепи. Справедливость по-

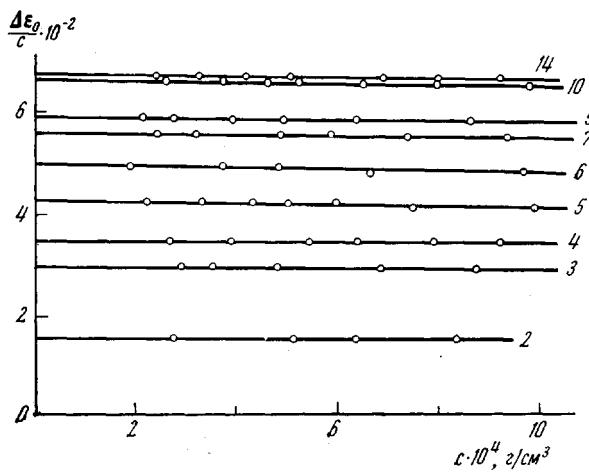


Рис. 1. Зависимость диэлектрического инкремента $\Delta\epsilon_0/c$ от концентрации растворов фракций ПХГИЦ в тетрахлорметане. Здесь и на рис. 2, 3 цифры у прямых — номера фракций в таблице

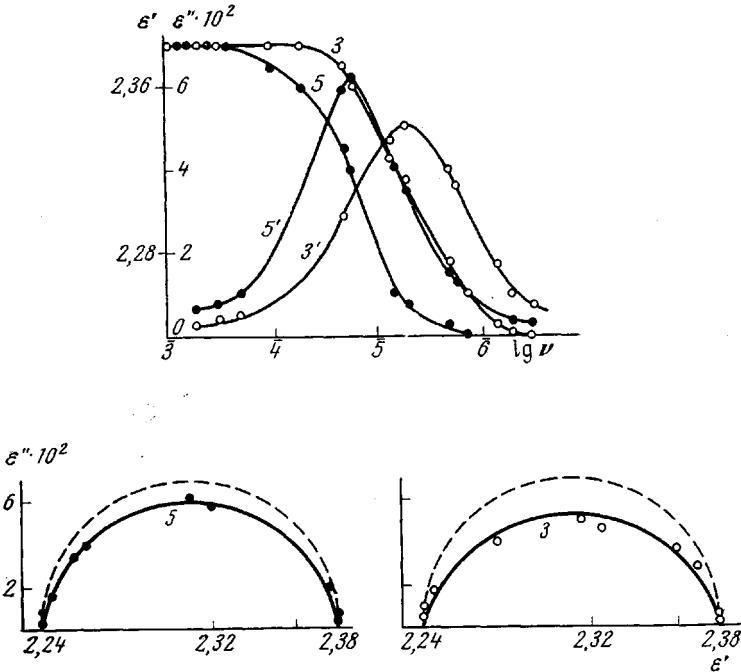


Рис. 2. Зависимость диэлектрической постоянной ϵ' (3, 5) и фактора диэлектрических потерь ϵ'' ($3'$, $5'$) от частоты электрического поля ν и соответствующие построения Коула — Коула для растворов фракций 3, 5 ПХГИЦ в тетрахлорметане при $c \cdot 10^4 = 4,8$ (3, $3'$) и $3,3$ g/cm^3 (5, $5'$)

следнего заключения подтверждается при сопоставлении полученных для растворов каждой фракции значений характеристической вязкости $[\eta]$ и т. Для этого мы использовали общее соотношение

$$\tau = M[\eta] \eta_0 / 2FRT, \quad (2)$$

где η_0 — вязкость растворителя; F — коэффициент, значение которого зависит от геометрических и гидродинамических свойств частицы, моделирующей макромолекулу. Значения $[\eta]$ были определены для тех же фракций в работе [11] (таблица). Экспериментальные значения F , получен-

ные для молекул ПХГИЦ с использованием формулы (2) (таблица), в пределах погрешности опыта находятся между значениями F , предсказываемыми теорией для моделей прямого тонкого стержня, вращающегося вокруг короткой оси, и кинетически жесткой гауссовой цепи [13, 14]. Это значит, что кинетической единицей, ответственной за наблюдаемую диэлектрическую релаксацию (так же как и вязкость раствора), является макромолекула ПХГИЦ как целое, вращающаяся в электрическом поле.

Таким образом, рассмотренные неравновесные диэлектрические свойства приводят к выводу о том, что механизм поляризации растворов ПХГИЦ

Рис. 3. Зависимость относительного диэлектрического инкремента от частоты электрического поля

Рис. 4. Зависимость времени диэлектрической релаксации τ от молекулярного веса фракций ПХГИЦ

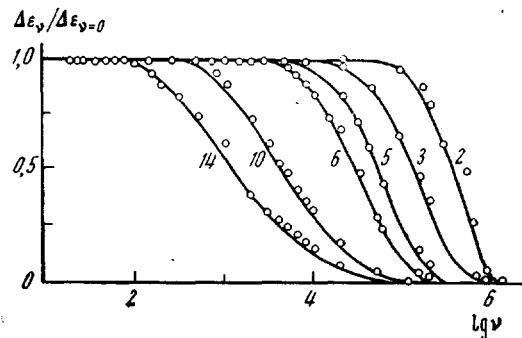


Рис. 3

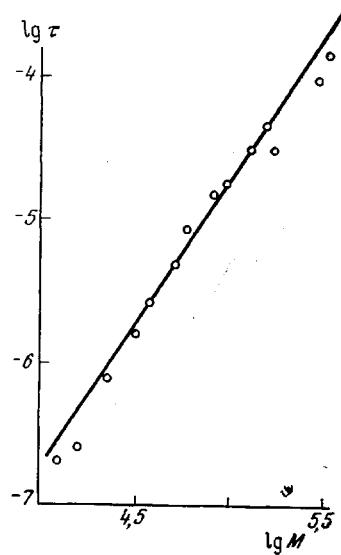


Рис. 4

в электрическом поле аналогичен механизму поляризации, наблюдаемому для всех исследованных до настоящего времени жесткоцепных полимеров [15]. В принципе, низкочастотная дисперсия диэлектрической постоянной, для которой соответствующие времена релаксации τ пропорциональны $M[\eta]$, может наблюдаться в растворах и гибкоцепных полимеров [16, 17]. Это возможно, когда электрическая структура мономерного звена приводит к наличию составляющей молекулярного диполя, параллельной основной цепи макромолекулы. В этом случае переориентация мономерных диполей в электрическом поле связана с изменением пространственного расположения одного конца молекулярной цепи относительно другого, т. е. также с «крупномасштабными» движениями в макромолекуле.

Однако кооперативность внутримолекулярных движений в этом случае возникает не за счет высокой кинетической жесткости молекул, а в силу чисто геометрических особенностей дипольного строения молекулярной цепи. Согласно существующим теориям [16, 17], при поляризации раствора гибкоцепного полимера за счет ориентации составляющих диполей, параллельных основной цепи молекулы, времена диэлектрической релаксации должны в 2 раза превышать значения τ , найденные из дисперсии эффекта Керра. Из сопоставления значений τ , найденных в этой работе и определенных ранее для растворов тех же фракций ПХГИЦ методом эффекта Керра [12], видно, что их значения в пределах погрешности опыта совпадают, как и должно быть для кинетически жестких молекул [15, 18]. Этот факт может служить дополнительным подтверждением, что дипольная молекула ПХГИЦ в электрическом поле ведет себя как кинетически жесткая цепь, конформация которой не изменяется в течение периода поля.

Для количественного определения основных структурных и конформационных характеристик молекул ПХГИЦ (S — числа мономерных звеньев в сегменте Куна и λ — проекции длины мономерного звена на ось макромолекулы) может быть использована теория вращательного трения червеобразных цепей [19]. В области малых молекулярных весов теория [19] приводит к соотношению

$$\left[\frac{6kT\tau}{\pi\eta_0} \left(\ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - \gamma \right) \right]^{\frac{1}{2}} \frac{M_0}{M} = \lambda \left\{ 1 - \frac{M}{4M_0 S} \left[1 - \left(\ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - \gamma \right)^{-1} \right] \right\} \quad (3)$$

где $M_0 = 161$ — молекулярный вес мономерного звена; d — диаметр цепи; γ — коэффициент, согласно работе [20] $\gamma = 1,57 - 7[(1/\ln 2p) - 0,28]^2$; p — степень асимметрии молекулы.

На рис. 5 представлена левая часть формулы (3) $y = [6kT\tau/\pi\eta_0(\ln(2\lambda M/M_0 d) - \gamma)]^{1/2} M_0/M$ в зависимости от молекулярного веса. Построение выполнено с использованием $\lambda/d = 0,25$ [11].

Экстраполяция значений y к $M \rightarrow 0$ приводит к $\lambda = 2,0 \cdot 10^{-8}$ см. В то же время начальный наклон экспериментальной кривой $y = f(M)$ (отмеченный пунктиром), равный согласно формуле (3) $-\lambda/4M_0 S$, дает возможность экспериментального определения значения S из диэлектрических данных. Найденное таким образом $S = 250 \pm 30$.

Полученные в настоящей работе S и λ для молекул ПХГИЦ практически совпадают с данными, полученными по поступательному трению, вязкости [11] и эффекту Керра [12] в растворах тех же фракций. При этом найденное значение λ практически не отличается от λ , полученной ранее для ПБИЦ [4, 6, 8], что свидетельствует в пользу *цис*-конфигурации цепи, характерной для этих полимеров.

В то же время равновесная жесткость молекул ПХГИЦ оказалась в 2 раза меньше жесткости молекулярных цепей ПБИЦ ($S = 500$) [4, 6, 8]. Как отмечалось в работах [11, 17], этот экспериментальный факт можно рассматривать как непосредственную иллюстрацию влияния химического строения и размеров боковых групп в полиалкилизоцианатах на величину равновесной жесткости основной молекулярной цепи. Однако если замена алифатического бокового радикала на ароматический влечет за собой превращение макромолекулы из жесткоцепной в гибкоцепную [4, 6, 9] (ПТИЦ), то удлинение боковой алифатической группы и введение в нее полярной связи C—Cl приводит лишь к двукратному уменьшению равновесной жесткости макромолекулы. При этом для молекул ПХГИЦ типично сохранение всех свойств жесткоцепных полимеров. Наиболее характерными из них, наряду с уже рассмотренными неравновесными диэлектрическими свойствами, являются зависимости молекулярных дипольных моментов $\bar{\mu}^2$ от длины цепи (молекулярного веса).

Величины $\bar{\mu}^2/M$ были рассчитаны нами по формуле Дебая

$$\frac{\bar{\mu}^2}{M} = \frac{9kT}{4\pi N_A c} \left[\frac{\varepsilon_0' - 1}{\varepsilon_0' + 2} - \frac{\varepsilon_\infty' - 1}{\varepsilon_\infty' + 2} \right] \quad (4)$$

с использованием экспериментально определенных значений ε_0' и ε_∞' для каждой концентрации исследованного раствора (ε_∞' — высокочастотный предел диэлектрической постоянной растворов). Для всех исследованных фракций значения ε_∞' оказались совпадающими с диэлектрической постоянной растворителя $\varepsilon_\infty' = \varepsilon_0' = 2,238 \pm 0,005$.

Полученные значения $\bar{\mu}^2/M$ приведены для всех изученных фракций в таблице, а зависимость их от молекулярного веса — на рис. 6. В исследованном интервале молекулярных весов значения $(\bar{\mu}^2)^{1/2}$ составляют сотни и тысячи дебаев (таблица), что является непосредственно следствием большой термодинамической жесткости и высокого ориентационно-полярного порядка в макромолекулах ПХГИЦ.

О том же свидетельствует экспериментально найденная зависимость $\bar{\mu}^2/M$ от M (рис. 6). В исследованном интервале M величина $\bar{\mu}^2/M$ резко возрастает с увеличением молекулярного веса, достигая насыщения в области $M \approx 1,5 \cdot 10^5$. Такой характер зависимости свидетельствует об отклонении конформационных свойств молекул ПХГИЦ от свойств гауссовых цепей, для которых удельная поляризация растворов не зависит от M .

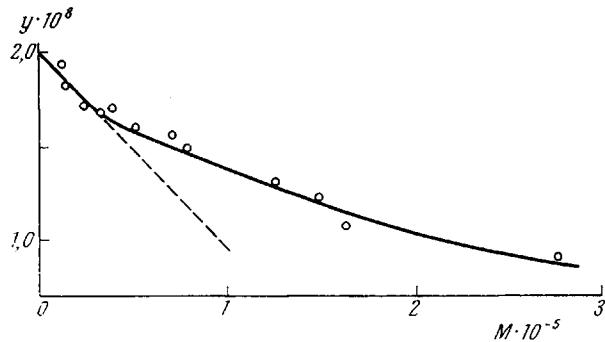


Рис. 5. Зависимость y от молекулярного веса фракций ПХГИЦ

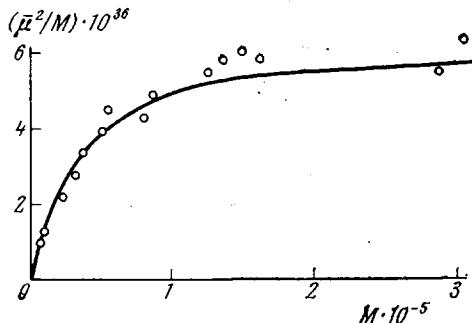


Рис. 6. Зависимость эффективного дипольного момента $\bar{\mu}^2/M$ от молекулярного веса фракций ПХГИЦ. Точки — экспериментальные данные; сплошная линия — теоретическая кривая, соответствующая уравнению (5) при $\mu_0=1,9$ дебай и $S=250$.

В области насыщения кривой (рис. 6), когда значения $\bar{\mu}^2/M$ остаются постоянными с ростом молекулярного веса, молекулы ПХГИЦ имеют конформацию гауссового клубка.

Для количественного описания зависимости дипольных свойств молекул ПХГИЦ от молекулярного веса может быть использовано теоретическое соотношение, описывающее зависимость $\bar{\mu}^2/M$ от M для перsistентных червеобразных цепей [21]

$$\frac{\bar{\mu}^2}{M_0} = \frac{\mu_0^2 S}{M_0} \left[1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right], \quad (5)$$

где $x = 2M/M_0S$; μ_0 — дипольный момент мономерного звена.

Использование экспериментального значения насыщения кривой (рис. 6), равного

$$(\bar{\mu}^2/M)_{M \rightarrow \infty} = \mu_0^2 S / M_0, \quad (6)$$

позволяет определить величину μ_0 . Подставляя в уравнение (6) значение $S=250$, найденное в настоящей работе, получаем $\mu_0=1,9$ дебай. Наиболее непосредственным методом нахождения μ_0 может служить экспериментальное определение начального наклона кривой зависимости $\bar{\mu}^2/M=f(M)$

равного согласно уравнению (5) μ_0^2/M_0^2 . Однако этот метод не используется нами в настоящей работе, поскольку молекулярные веса исследованных фракций оказались недостаточно малыми для надежного определения начального наклона кривой рис. 6. Найденное значение μ_0 несколько превышает величину дипольного момента мономерного звена молекулы ПБИЦ ($\mu_0=1,8$ дебай [8]).

Полученный результат означает, что наличие полярной связи в боковой группе молекулы полиалкилиозианата лишь незначительно увеличивает среднюю квадратичную величину эффективного дипольного момента мономерного звена, хотя и вносит заметный вклад в его нормальную составляющую [12]. Сплошной кривой на рис. 6 представлена теоретическая зависимость $\bar{\mu}^2/M=f(M)$, согласно уравнению (5). Теоретическая кривая удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные, если для ее построения использовать значения $\mu_0=1,9$ дебай и $S=250$, найденные в данной работе.

Физический институт Ленинградского
государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
21 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Burchard, *Makromolek. Chem.*, **67**, 182, 1963.
2. H. Yu, A. J. Bur, L. J. Fetter, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2568, 1966.
3. N. S. Schneider, S. Furusaki, R. W. Zenz, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 933, 1965.
4. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. А. Спирин, Р. И. Драгилева, Высокомолек. соед., **A10**, 2132, 1968.
5. A. J. Bur, D. E. Roberts, *J. Chem. Phys.*, **51**, 406, 1969.
6. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, Европ. Polymer J., **7**, 767, 1971.
7. R. J. Lochhead, A. M. North, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **68**, 1089, 1972.
8. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Ф. М. Алиев, И. Н. Штеникова, Европ. Polymer J., **10**, 55, 1974.
9. М. Г. Битовская, И. Н. Штеникова, Э. П. Астапенко, Т. В. Пекер, Высокомолек. соед., **A17**, 1161, 1975.
10. Е. З. Волчек, В. Н. Никитин. Докл. АН СССР, **205**, 622, 1972.
11. М. Г. Битовская, П. Н. Лавренко, И. Н. Штеникова, А. А. Горбунов, Т. В. Пекер, Е. В. Корнеева, Э. П. Астапенко, Ю. П. Гетманчук, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A17**, № 9, 1975.
12. Е. И. Рюмцев, Н. В. Погодина, Ю. П. Гетманчук, Высокомолек. соед., **A17**, 1719, 1975.
13. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
14. J. Kirkwood, J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, **18**, 512, 1950.
15. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A16**, 944, 1974.
16. W. H. Stockmayer, M. E. Baur, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3485, 1964.
17. W. H. Stockmayer, *Pure Appl. Chem.*, **15**, 539, 1967.
18. A. Peterlin, H. A. Stuart, *Hand und Jahrbuch d. Chem. Phys.*, **8**, I, Leipzig, 1943.
19. J. Hearst, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1062, 1963.
20. S. Broersma, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1626, 1960.
21. G. Porod, *Monatsh. Chem.*, **80**, 251, 1949.