

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Минкин, Г. В. Романова, Л. А. Аверко-Антонович, Г. П. Воротникова, П. А. Кирничников, Высокомолек. соед. A17, 1009, 1975.
2. В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, Г. В. Романова, О. В. Скворцова, Тр. КХТИ им. С. М. Кирова, № 54, 1974.
3. E. C. Kontos, W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 61, 61, 1962.
4. М. Ш. Ягфаров, Докл. АН СССР, 179, 581, 1958.
5. М. Ш. Ягфаров, Инж.-физ. ж., 41, 94, 1961.
6. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
7. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., A10, 662, 1968.

УДК 541.64:537.226.1/3

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

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

Способность гребнеобразных полимеров к внутримолекулярному структурированию в разбавленных растворах определяет значительный интерес к исследованию их конформационных состояний [1–3]. Одним из методов изучения конформационного состояния полимерной цепи является исследование температурных коэффициентов дипольных моментов (ТКДМ), значения которых являются в некоторых случаях более чувствительной характеристикой, чем абсолютные величины дипольных моментов [4, 5]. В соответствии с представлениями, развиваемыми в [4, 5], значения и знак ТКДМ могут служить указанием о предпочтительном содержании «свернутых» или «вытянутых» конформаций полимерных цепей.

В данной работе проведено сравнительное исследование ТКДМ гребнеобразных полимергомологов метакрилового ряда [6] (ПМА-*n*) *, различающихся длиной боковой цепи, и их низкомолекулярных аналогов — сложных эфиров изомасляной кислоты и соответствующих *n*-алифатических спиртов (МА-*n*).

Дипольные моменты определяли измерением концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ и удельных объемов v растворов с электрополяризацией на бесконечное разбавление. ϵ для растворов измеряли в коаксиальном трехэлектродном платиновом стеклянном конденсаторе на звуковом мосте типа TESLA BM-400 с точностью $\pm 0,1\%$. Удельные объемы растворов определяли в капиллярном цикнометре и цикнометре-дилатометре с точностью $\pm 0,02\text{--}0,05\%$.

Дипольные моменты рассчитывали по формуле Дебая с экстраполяцией на бесконечное разбавление по методу Кумлера [7]

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

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

где μ — дипольный момент, R_D — мольная рефракция, $P_{2\infty}$, ϵ_0 и v_0 — мольная поляризация, диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении соответственно; $\alpha = (d\epsilon/dw_2)_{w_2=0}$ и $\beta = (dv/dw_2)_{w_2=0}$ определяли из зависимостей ϵ и v от весовой концентрации вещества в растворе w_2 .

При исследовании МА-*n* расчет по формулам (1) и (2) дает значение $\mu = \mu_0$, которое определяется условиями внутреннего вращения в молекулах, являющихся низкомолекулярными аналогами боковых цепей макромолекул. Дипольный момент в полимере $\mu = \mu_{\text{эфф}}$ (рассчитываемый на мономерное звено) определяется как условиями внутреннего вращения в боковых цепях, так и взаимной корреляцией в ориентациях полярных групп в полимерной цепи. Измерение дипольных моментов проводили в толуоле и *n*-ксилоле. Для определения термодинамического качества растворителей измеряли характеристическую вязкость.

* *n* — число атомов углерода в *n*-алкильной группе.

Зависимость ε растворов от концентрации для всех изученных в работе соединений в исследуемом температурном интервале была линейной (рис. 1, а, б), что позволило рассчитать значения α и β и в соответствии с формулами (1) и (2) определить дипольные моменты полимеров и их низкомолекулярных аналогов.

Из представленных на рис. 2 данных, показывающих зависимость μ_{eff} от температуры для исследованных нами полимеров, а также ПМА-1 [7], видно, что удлинение боковой цепи вызывает изменение ТКДМ. Для ПМА-1, обычного гибкоцепного полимера неразветвленной структуры, дипольный момент не зависит от растворителя и слабо увеличивается при

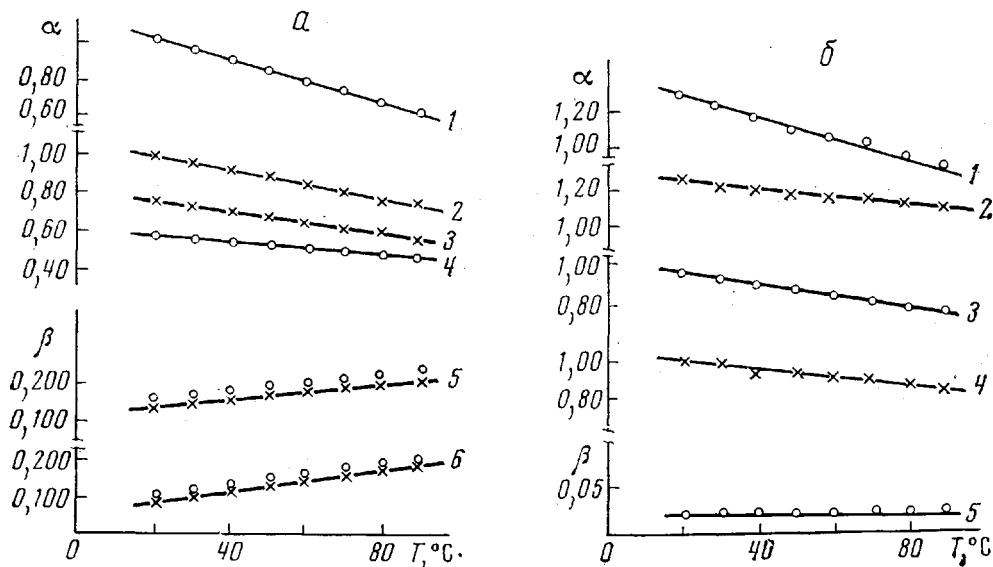


Рис. 1. Температурная зависимость α (1–4) и β (5, 6) для ПМА-*n* (а) и МА-*n* (б) в толуоле (точки) и *n*-ксилоле (крести)

а: 1, 2, 5 — ПМА-10; 3, 4, 6 — ПМА-16; б: 1, 2, 5 — МА-10; 3, 4 — МА-16

повышении температуры. Значение ТКДМ, $d \ln \mu^2/dT$, в этом случае составляет $0,5 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$. Для ПМА-10 и ПМА-16 μ_{eff} зависит от растворителя. Кроме того, дипольный момент уменьшается при повышении температуры, т. е. ТКДМ < 0 , и для ПМА-16 в ксилоле достигает значения $-2 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$.

Следует отметить, что значения ТКДМ < 0 обычно не наблюдаются в простых низкомолекулярных жидкостях и газах. Это явление характерно для полимеров определенной структуры и отражает специфическую конформационную структуру макромолекул.

В работах Флори с сотр. [5, 8–10] на основании конформационного анализа полимерных цепей было показано, что для некоторых полимеров (полидиметилсилоксана, ПВХ, полипарахлорстиrola) значение ТКДМ < 0 . Экспериментальное подтверждение этому было получено в работах [8, 11]. Значение ТКДМ < 0 определяется тем, что в полимерах данной структуры энергетически выгодными являются менее «свернутые» конформации, в которых имеет место меньшая компенсация дипольных моментов, и только повышение температуры приводит к увеличению доли конформаций с взаимно компенсированными дипольными моментами. В указанных полимерах полярная группа мономерного звена непосредственно связана с основной цепью полимера, и дипольный момент однозначно определяется конформационным набором цепи [4, 5].

В полимерах типа ПМА-*n* в боковых цепях возможно взаимное вращение полярных групп С=О и О—OR. На примере ПМА-4 было показано, что характер этого вращения меняется в зависимости от температуры и

выбора растворителя [7]. Поэтому в гребнеобразных ПМА изменение дипольного момента при повышении температуры может отражать не только конформационный набор цепи, но и включать температурную зависимость дипольного момента боковых цепей μ_0 . В связи с этим и было предпринято исследование дипольных моментов гидрированных мономеров, моделирующих полярную структуру изолированных боковых цепей (МА-10 и МА-16).

Как видно из рис. 2, б, μ_0 для МА-10 и МА-16 увеличивается при повышении температуры, т. е. в отличие от полимеров (рис. 2, а), у которых

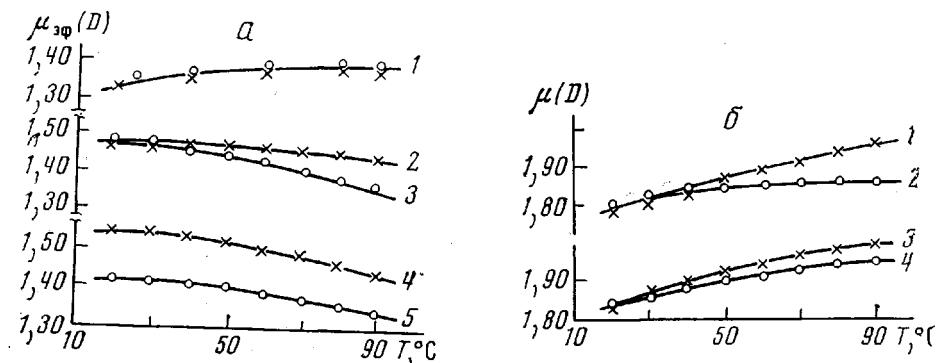


Рис. 2

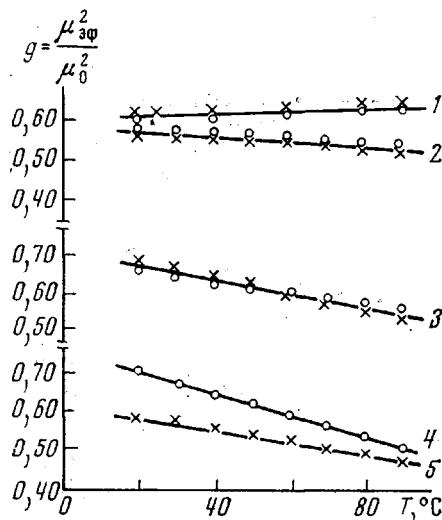


Рис. 3

ТКДМ < 0, в гидрированных мономерах, моделирующих боковую цепь полимера, ТКДМ > 0. Значение ТКДМ МА-10 и МА-16 зависит от растворителя и увеличивается в ксилиоле до $2,5 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹ по сравнению с $0,5 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹ в толуоле для обоих соединений. Зависимость дипольного момента от температуры и растворителя в МА-10 и МА-16, согласно основам поворотно-изомерной теории, отражает наличие заторможенности внутреннего вращения полярных групп СО и OR друг относительно друга.

Отличие в знаках ТКДМ гидрированных мономеров и полимеров, зависимость μ_0 от растворителя подтверждают необходимость учета внутреннего вращения в боковых цепях. Поэтому при анализе температурных изменений конформационного набора цепи следует учитывать это явление и рассматривать изменение величины dg/dT , где параметр корреляции $g = \mu_{3φ}^2 / \mu_0^2$. Значения dg/dT приведены в таблице, а зависимость g от тем-

Рис. 2. Температурная зависимость дипольных моментов полимеров (а) и мономеров (б) в толуоле (точки) и *n*-ксилиоле (кресты):

а: 1 — ПМА-1; 2, 3 — ПМА-10; 4, 5 — ПМА-16; б: 1, 2 — МА-10; 3, 4 — МА-16

Рис. 3. Температурная зависимость фактора корреляции g для ПМА-*n* в толуоле (кресты) и *n*-ксилиоле (точки): 1 — ПМА-1; 2 — ПМА-4; 3 — ПМА-10 и 4 — ПМА-16 в *n*-ксилиоле; 5 — то же в толуоле

пературы для всех исследованных ПМА-*n*, включая первые гомологи ПМА-1, ПМА-4 [12], представлена на рис. 3. Из представленных данных видно, что зависимость *g* от температуры определяется длиной боковой цепи. Наиболее характерным является инверсия знака температурного коэффициента корреляционного параметра при удлинении боковой цепи. Так, для ПМА-1 эта величина составляет $0,5 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$, а в ПМА-16 — $2,8 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$. Указанное явление обусловлено тем, что, начиная с *n*=4, энергетически выгодными становятся менее свернутые конформации цепи, и только повышение температуры приводит к увеличению свернутых конформаций, что в свою очередь и обуславливает уменьшение значения *g*.

Температурный коэффициент корреляционного параметра *g* ряда ПМА-*n*

Полимер	Растворитель	$[\eta]$, $\frac{\text{дл}}{\text{г}}$ (25°)	$(dg/dT) \cdot 10^3$, град $^{-1}$ (20—90°)	Полимер	Растворитель	$[\eta]$, $\frac{\text{дл}}{\text{г}}$ (25°)	$(dg/dT) \cdot 10^3$, град $^{-1}$ (20—90°)
ПМА-1	Толуол	0,31	0,5	ПМА-10	Толуол	—	-1,7
	Ксиол	0,16			Ксиол	0,90	-2,8
ПМА-4	Толуол	2,80	-0,8	ПМА-16	Толуол	0,75	-1,7
	Ксиол	2,35					

с повышением температуры. Обращает на себя внимание также тот факт, что при удлинении боковой цепи возрастает и абсолютное значение температурного коэффициента корреляционного параметра от $-0,8 \cdot 10^{-3}$ для ПМА-4 до $-2,8 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$ для ПМА-16. Это свидетельствует о том, что тенденция к изменению конформационного набора при повышении температуры увеличивается в полимерах гребнеобразной структуры, что указывает на меньшую стабильность конформационного набора макромолекулы. Как указывалось выше, все изменения дипольных моментов как полимеров, так и их низкомолекулярных аналогов были выполнены в двух растворителях — толуоле и ксиоле. Эти растворители имеют сходное химическое строение и в то же время немного отличаются по термодинамическим качествам, определяемым характеристической вязкостью полимеров.

Представленные в таблице данные указывают на то, что небольшое изменение характеристической вязкости, указывающее на ухудшение качества растворителя, практически не влияет на взаимную ориентацию боковых полярных групп во всех полимерах, включая ПМА-10. Корреляционный параметр ПМА-1, ПМА-4 и ПМА-10 не зависит от растворителя и характеризуется одним и тем же значением температурного коэффициента *g* в толуоле и ксиоле. Однако удлинение боковой цепи до *n*=16 приводит к тому, что даже незначительное изменение качества растворителя влияет на взаимную ориентацию боковых полярных групп. Для ПМА-16 в худшем по термодинамическому качеству растворителе (толуоле) значение *g* меньше во всем температурном интервале. При этом значение температурного коэффициента *g* в толуоле примерно в 1,5 раза меньше, чем в ксиоле. Указанные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что термодинамическое качество растворителя становится существенным фактором, влияющим на корреляцию в ориентации полярных групп в полимерах гребнеобразного строения при больших боковых ответвлениях. Меньшее значение температурного коэффициента *g* в плохом растворителе указывает на большую конформационную стабильность системы в данном случае. Последнее может быть обусловлено тенденцией боковых ответвлений ПМА-16 к внутримолекулярной агрегации, обусловленной их взаимодействием, усиливающимся с ухудшением качества растворителя.

Таким образом, проведенные исследования температурных коэффициентов дипольных моментов полимеров ряда ПМА-*n* и их низкомолекулярных аналогов позволили выявить изменение конформационных свойств

полимерной цепи при удлинении боковых цепей. Эти изменения характеризуются уменьшением числа свернутых конформаций в полимерах гребнеобразной структуры ряда ПМА-*n*. Удлинение боковой цепи уменьшает конформационную стабильность макромолекул в исследованных растворителях, что проявляется в более резкой температурной зависимости корреляционного параметра *g* и влиянии на эту величину термодинамического качества растворителя.

Однако необходимо отметить, что в данном исследовании мы рассмотрели изменение ТКДМ в одинаковом ряду растворителей, термодинамическое качество которых может меняться с ростом длины боковой цепи в ряду ПМА-*n*. Учет этого обстоятельства является необходимым этапом для нахождения и использования иных растворителей с близкими параметрами термодинамического взаимодействия в ряду гребнеобразных полимеров с целью выявления конформационных особенностей их поведения.

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

Поступила в редакцию
29 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, В. А. Касаинин, Е. А. Терентьева, С. А. Агранова, В. Г. Баранов, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A17, 124, 1975.
3. Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A17, 586, 1975.
4. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
5. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
6. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 140, 1970.
7. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A12, 1315, 1970.
8. C. Sutton, J. E. Mark, J. Chem. Phys., 54, 501, 1971.
9. J. E. Mark, J. Chem. Phys., 56, 451, 1972.
10. J. E. Mark, J. Chem. Phys., 56, 458, 1972.
11. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A11, 2537, 1969.
12. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A12, 1315, 1970.

УДК 541.64:547.391

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРIMЫХ АНИОНИТОВ НА ОСНОВЕ β -АМИНОЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*В. В. Коршак, А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко,
И. Г. Страховская, Н. Б. Ковалева*

В продолжение работ по синтезу и исследованию водорастворимых анионитов, применяемых в качестве флокулянтов [1, 2], в настоящей работе исследованы водорастворимые полиэлектролиты, полученные N-алкилированием поли- β -диэтиламиноэтилметакрилата и поли-1,3-бис-(диметиламин)изопропилметакрилата диметилсульфатом (ДМС) и метиловым эфиром *n*-толуолсульфокислоты (МЭТСК).

Исходные вещества. β -Диэтиламиноэтилметакрилат дважды перегоняли, т. кип. 89°/9 тор, n_D^{20} 1,4443, d_4^{20} 0,9206. 1,3-бис-(диметиламин)изопропилметакрилат дважды перегоняли, т. кип. 96°/7 тор, n_D^{20} 1,4478, d_4^{20} 0,9239.

ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из водного раствора этилового спирта. Органические растворители (бензол, гептан) – марки х.ч. ДМС дважды перегоняли; МЭТСК дважды перекристаллизовывали из смеси этиловый спирт – петролейный эфир (объемное соотношение 3 : 2).