

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XVIII

1976

№ 1

УДК 541.64 : 539.199

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ
НА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ
В СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Е. Б. Миловская,
Е. И. Копп, Э. П. Скворцевич

Большой интерес, который проявляется в настоящее время к исследованию молекулярной подвижности в растворах полимеров, определяется тем, что с параметрами подвижности макромолекулы и отдельных ее частей связывают ряд важных химических и физических закономерностей в полимерных системах. В связи с этим важно знать, какие факторы влияют на параметры внутримолекулярной подвижности. Ранее на примере исследования поли-*n*-хлорстиrolа (ПХС) диэлектрическим методом было установлено, что время релаксации и энергия активации процесса релаксации дипольной поляризации, характеризующие подвижность локального типа, зависят от термодинамического качества растворителя [1]. Для установления общности этого явления необходимо расширить круг полимеров, варьируя их химическое и стереохимическое строение. С этой целью в данной работе исследовали релаксацию дипольной поляризации ряда фракций атактического ПММА, а также ПММА изо- и синдиотактического строения в двух растворителях, отличающихся по термодинамическому качеству.

В отличие от работы [2], где рассматривалось влияние качества растворителя в концентрированных растворах атактического ПММА ($c_2 > 40$ об. %), в данной работе приводятся результаты исследования разбавленных растворов, для которых степень разбавления $c_2 [\eta] \leq 1$.

Исследуемый в работе атактический ПММА (АПММА) получен методом радикальной полимеризации с перекисью бензоила и расфракционирован из раствора в бензоле. Молекулярную массу определяли из характеристической вязкости $[\eta]$ по формуле [3] при $25^\circ [\eta] = 7,1 \cdot 10^{-5} M^{0.73}$. Характеристическая вязкость в толуоле и изопропилбензоле (ИПБ) и значения молекулярных масс приведены ниже.

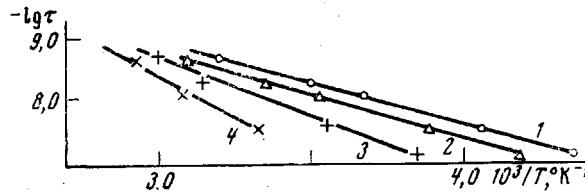
M	$3 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^5$
$[\eta]$, дл/г:				
в толуоле	0,13	0,25	1,30	2,6
в ИПБ	0,08	0,13	0,45	1,0

Из приведенных данных видно, что ИПБ является для ПММА плохим по сравнению с толуолом растворителем в термодинамическом отношении.

Строение и свойства изотактического ПММА (ИПММА), исследуемого в данной работе, приведены в работе [4]. Молекулярная масса по измерению характеристической вязкости в толуоле составляла $4,5 \cdot 10^5$. Синдиотактический ПММА (СПММА), изученный в данной работе, был получен на каталитической системе $\text{AlEt}_3 - \alpha\alpha'$ -дипиридин. Детали приготовления каталитической системы и методика проведения полимеризации описаны в работе [5]. Стереорегулярность определяли методом ЯМР-спектроскопии на приборе «Varian-60» в дихлорбензоле. По этим данным содержание синдио-(S), гетеро-(H) и изопоследовательностей (I) составляло: $S = 80$, $H = 20$ и $I = 0$, $M = 5,5 \cdot 10^6$. Характеристическая вязкость СПММА составляет соответственно $1,1$ и $0,4$ дл/г в толуоле и в ИПБ. Исследование релаксации дипольной поляризации было проведено в интервале температур $-80 - +80^\circ$ на частотах $10^4 - 10^8$ Гц. Методика измерения вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ϵ' и ϵ'' разбавленных растворов полимеров описана в работе [5].

При исследовании растворов всех стереоизомеров ПММА в ИПБ и толуоле была обнаружена область релаксации дипольной поляризации. Зависимость ϵ'' от температуры проходила через максимум, положение которого по температурной шкале при данной частоте электрического поля определялось растворителем и стереостроением полимера. Время релаксации дипольной поляризации τ рассчитывали из соотношения $\tau = 0,5/\pi f_{\max}$, где f_{\max} — значение частоты, при котором ϵ'' максимальна. Так как изменение времени релаксации от температуры описывается соотношением $\tau = \tau_0 e^{U/kT}$, то энергию активации процесса U определяли из наклона зависимости $\lg \tau - 1/T$.

Ранее в работах [6, 7] указывалось, что τ и U зависят от концентрации полимера в растворе при $\omega_2 > 2$ вес. %. В данной работе, благодаря наличию ряда фракций ПММА молекулярной массы от $3 \cdot 10^4$ до $1,8 \cdot 10^6$,



Зависимость времени релаксации от температуры:

1 — АЛММА и 2 — СПММА в толуоле, 3 — АПММА и
4 — СПММА в ИПБ

удалось установить, что зависимость времени релаксации и энергии активации от концентрации полимера в растворе наблюдается только в растворах, степень разбавленности которых $c_2 [\eta] \geq 3$. При $c_2 [\eta] \leq 0,3-3$ время релаксации τ и U не зависят от концентрации полимера в растворе. Исходя из этого, все данные, приведенные ниже, относятся к разбавленным растворам, концентрация которых подбиралась из условия $c_2 [\eta] \leq 1$.

На рисунке приведена зависимость времени релаксации от температуры для растворов АПММА и СПММА в толуоле и ИПБ. Видно, что изменение термодинамического качества растворителя влияет на параметры внутримолекулярной подвижности τ и U как в полимере регулярного строения, так и в АПММА. Указанное явление наблюдалось ранее для ПХС [1]. Этот факт свидетельствует о том, что влияние термодинамического качества растворителя на параметры внутримолекулярной подвижности имеет место в полимерах различного химического строения, что показывает общность данного явления для полимеров.

Время релаксации и энергия активации в стереоизомерах ПММА в толуоле и ИПБ при 25°

ПММА	Растворитель	$\tau \cdot 10^6$, сек.	U , ккал/моль	$\tau_0 \cdot 10^{13}$, сек.
Атактический	Толуол	3,5	6,5	0,8
	ИПБ	11,0	8,5	0,1
Синдиотактический	Толуол	4,5	8,05	0,7
	ИПБ	40,0	13,0	0,2
Изотактический	Толуол	0,8	5,8	0,5
	ИПБ	5,6	—	—

Рассмотрим количественные изменения τ и U при переходе от хорошего растворителя к плохому в стереоизомерах ПММА (таблица).

Как уже отмечалось выше, для всех стереоформ при переходе от хорошего растворителя к плохому имеет место изменение параметров релаксации дипольной поляризации. Однако наиболее важным является то,

что в полимерах регулярной структуры это изменение является наиболее резким. Так для ПММА время релаксации τ при переходе от хорошего растворителя к плохому увеличивается в ~ 3 раза (25°) и U 6,5—8,5 ккал/моль. В то же время для ПММА регулярного как изо-, так и синдиостроения наблюдается изменение τ более чем в 7 раз. Для СПММА U возрастает от 8 ккал/моль в хорошем растворителе (толуоле) до 13 ккал/моль в плохом (ИПБ). Важно также отметить, что времена релаксации дипольной поляризации в толуоле для АПММА и СПММА практически мало отличаются, однако в ИПБ τ СПММА в 3 раза больше, чем в АПММА.

Ранее в работе [8] было показано, что дипольные моменты СПММА и АПММА отличаются только в плохом по термодинамическому качеству растворителю. Это указывает на то, что различие как в конформационных, так и кинетических свойствах атактического и регулярного СПММА наиболее четко фиксируются в плохих растворителях.

Данное явление может быть обусловлено тем, что параметры внутримолекулярной подвижности определяются в первую очередь степенью ориентационной упорядоченности боковых полярных групп, которая увеличивается в плохих по термодинамическому качеству растворителях [9]. В то же время более эффективное влияние качества растворителя на время релаксации и энергию активации релаксации дипольной поляризации в полимерах регулярного строения свидетельствует о том, что увеличение степени внутримолекулярной упорядоченности в плохих растворителях легче реализуется в полимерах регулярной структуры.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 73, 1973.
2. А. А. Тагер, В. Д. Красюк, В. Е. Древаль, А. И. Суворова, Л. К. Сидорова, М. С. Котов, Высокомолек. соед., A15, 1747, 1973.
3. Polymer Handbook, Ed. by J. Brandrup, E. H. Immergut, New York — London — Sidney, 1966.
4. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Андреева, Высокомолек. соед., A9, 2693, 1967.
5. Е. Б. Миловская, Е. Л. Копп, Э. П. Скворцов, Высокомолек. соед., B16, 246, 1974.
6. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966.
7. A. North, P. Physlips, Trans. Faraday Soc., 63, 1537, 1967.
8. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A13, 71, 1971.
9. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A11, 345, 1969.

УДК 541(64 + 24) : 537.2

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА

С. Н. Колесов, Н. П. Балабан, В. А. Путинцев,
И. С. Колесов

Одной из важнейших характеристик полимера является величина ММР, которая зависит от условий полимеризации и у отдельных партий образцов одного и того же полимера может изменяться в широких пределах [1]. В литературе отсутствуют сведения о влиянии ММР на электрические свойства полимеров. Не известно также, какое влияние ММР оказывает на надмолекулярную структуру полимера, хотя исследования