

6. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», 1972, стр. 216.
 7. В. А. Пучин, М. В. Похмурская, Т. И. Юрженко, Высокомолек. соед., B16, 171, 1974.
 8. И. А. Маретина, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 32, 127, 1962.
 9. J. W. Wotiz, F. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3441, 1949.
 10. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1970, стр. 41.
-

УДК 539.171

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИОКТАДЕЦИЛАКРИЛАМИДА В РАСТВОРЕ

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

Изучение гидродинамических и оптических свойств гребнеобразных макромолекул установило наличие ориентационного порядка в боковых цепях этих полимеров [1]. Однако исследование диэлектрической поляризации растворов гребнеобразных полимеров на примере высших гомологов эфиров акриловой и метакриловой кислот показало, что удлинение алкильного радикала (число CH_2 -групп от 4 до 16) не влияет на величину дипольного момента и лишь в незначительной степени сказывается на времени релаксации и энергии активации процесса релаксации дипольной поляризации [2]. Таким образом, существование ориентационного порядка, обусловленного взаимодействием алкильных боковых цепей, не оказывает значительного влияния на условия внутреннего вращения и молекулярную подвижность полярной группы, соединяющей основную и боковую цепи.

Возникает вопрос, в какой мере могут меняться параметры внутреннего вращения и молекулярной подвижности при наличии специфических сил взаимодействия, непосредственно действующих на данную полярную группу. С этой точки зрения наибольший интерес представляют гребнеобразные полимеры, способные к образованию водородных связей в боковых группах.

В настоящей работе осуществлен синтез гребнеобразного полиоктадецилакриламида (ПАА-18), характеризующегося наличием длинных углеводородных боковых цепей, связанных с основной цепью посредством амидной группы. Наличие амидной группы в боковой цепи этого полимера предопределяет возможность образования внутри- и межмолекулярной водородной связи между CO - и NH -группами, что может оказывать существенное влияние на дипольный момент и параметры процесса релаксации дипольной поляризации, нахождению которых и посвящена данная работа.

ПАА-18 получали реакцией взаимодействия хлорангидрида акриловой кислоты и α -октадециламина в присутствии триэтиламина (взятых в эквимольном соотношении) в растворе указанных реагентов в абсолютном бензоле при 35° . Сырой ПАА-18 отделяли фильтрованием после охлаждения реакционной смеси до 10° . Затем обрабатывали горячим целлозольвом и фильтровали для удаления солянокислого триэтиламина. Раствор охлаждали до 0° и образовавшиеся кристаллы еще раз перекристаллизовывали из ацетона при 0° ; $T_{\text{пл}} = 76-78^\circ$.

Найдено, %: С 78,10, Н 12,71; N 4,40. Вычислено, %: С 77,95, Н 12,77; N 4,33.

ПАА-18 получали методом радикальной полимеризации при 60° в вакууме в растворе А-18 в толуоле в присутствии ДАК при УФ-облучении. Полученный полимер осаждали метанолом и дважды переосаждали из его раствора в толуоле. Исследовали образцы ПАА-18, имеющие при 25° в гептане $[\eta] = 1,1 \text{ д.л./г.}$

Дипольные моменты мономера μ_0 и полимера $\mu_{\text{эфф}}$ определяли в их растворах в толуоле при 20° на основе измерения концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости $\alpha = d\varepsilon/dw_2$ и удельных объемов $\beta = dv/dw_2$ с электраполяцией на бесконечное разбавление [3] (ε — диэлектрическая проницаемость, v — удельный объем, w_2 — весовая концентрация вещества в растворе). Экстраполированные на бесконечное разбавление значения ε и v обозначены в дальнейшем как ε_0 и v_0 . На рис. 1 в качестве примера показано определение ε_0 и v_0 для растворов ПАА-18 в толуоле, откуда было рассчитано значение $\mu_{\text{эфф}}$. Аналогичные зависимости были получены и для раствора АА-18 в толуоле. Точность определения μ_0 и $\mu_{\text{эфф}}$ составляла $\pm 0,02$ дебай.

Исследование релаксации дипольной поляризации ПАА-18 в растворе в толуоле (при концентрации полимера 0,6; 1 и 2 вес. %) было проведено в интервале температур 0 — 80° на частотах $5 \cdot 10^4$ — $7 \cdot 10^7$ Гц. Методика измерения вещественной и мнимой частоты диэлектрической проницаемости ε' и ε'' аналогична описанной ранее [4].

В табл. 1 приведены экспериментально определенные значения дипольных моментов μ полимера и мономера, а также параметры α , β , ε_0 и v_0 , необходимые для оценки μ . Значение $\mu_0 = 3,75$ дебай для АА-18 хорошо согласуется со значениями дипольных моментов алкиламидов, определенных как при измерении в растворе, так и в газообразном состоянии [5].

Таблица 1
Дипольные моменты АА-18 и ПАА-18

Вещество	ε_0	v_0	α	β	μ , дебай
АА-18	2,381	1,1539	4,8	0	3,75
ПАА-18	2,383	1,1538	7,5	-0,06	4,63

Дипольный момент на мономерное звено в полимере превышает μ_0 и составляет 4,63 дебай. Это соответствует значению корреляционного параметра $g = \mu_{\text{эфф}}^2/\mu_0^2 = 1,53$, отражающего, согласно [6], условия внутреннего вращения в макромолекулах. Обращает на себя внимание в первую очередь то обстоятельство, что в отличие от изученных ранее винильных полимеров различного химического строения, где $g < 1$, для ПАА-18 — $g > 1$.

Так, например, для полиоктадецилакрилата (ПА-18), имеющего ту же длину боковой цепи, что и ПАА-18, но содержащего в качестве участка крепления сложноэфирную группу, величина $g = 0,7$ [2]. Заметим, что значение $g > 1$ наблюдалось при исследовании диэлектрической поляризации низкомолекулярных алкиламидов [7], которое авторы связывали с наличием в системе водородной связи. Если действительно водородная связь является ответственной за параметр g и в ПАА-18, то возникает вопрос о том, реализуется ли меж- или внутримолекулярное взаимодействие амидных групп в этом полимере.

Так как определение дипольных моментов проводилось нами экстраполяцией на бесконечное разбавление в области малых концентраций полимера, где зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации была линейной (рис. 1), можно полагать, что в данном случае корреляционный параметр g характеризует внутримолекулярную водородную связь. Доказательством высказанного предположения служат результаты ИК-спектроскопического исследования растворов ПАА-18 различной концентрации в CCl_4 в области частот, соответствующих колебаниям водородных связей. Из рис. 2 следует, что основной вклад в поглощение дают связанные амидные группы (область колебаний связанных NH-групп 3300 и 3080 см^{-1}) [8—9]. Уменьшение концентрации растворов в 10 раз (0,1—0,01 %) не меняет соотношения в интенсивности полос поглощения свободных (3450 см^{-1}) и связанных (3300 см^{-1}) амидных групп, что свидетельствует о преимущественном образовании внутримолекулярных водородных связей подобно тому, как это наблюдается для ряда синтетических полипептидов [10].

Следовательно, значение $g < 1$, наблюдаемое для высших гомологов эфиров полиакриловой и полиметакриловой кислот, отражает наличие лишь частичной корреляции в ориентации полярных групп, приводящей к некоторой компенсации их дипольных моментов. В случае же ПАА-18 возникновение внутримолекулярных водородных связей, значительно увеличивая значение параметра g , способствует, по-видимому, реализации некоторой «направленной» корреляции в ориентации нескольких полярных групп соседних звеньев.

Исследование температурной зависимости ϵ' и ϵ'' обнаружило наличие в области температур $0-80^\circ$ процесса релаксации дипольной поляриза-

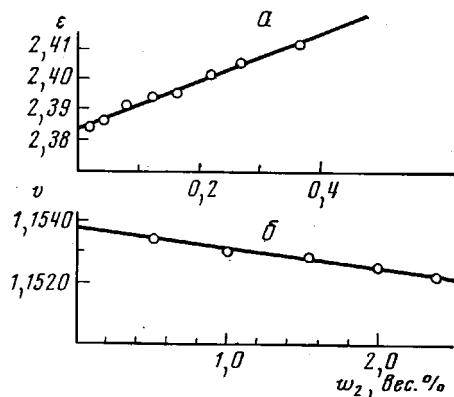


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и удельного объема (б) от концентрации ПАА-18 в толуоле

Рис. 2. ИК-спектры растворов ПАА-18 в толуоле различной концентрации: 1 — 0,01; 2 — 0,05; 3 — 0,1%

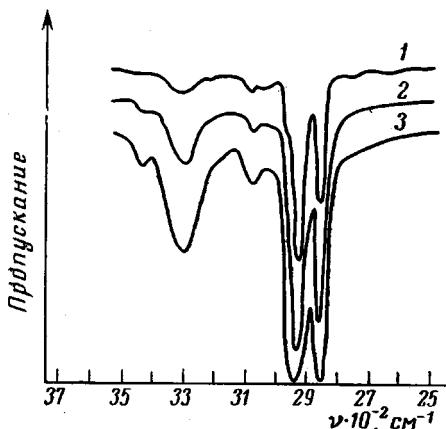


Рис. 2

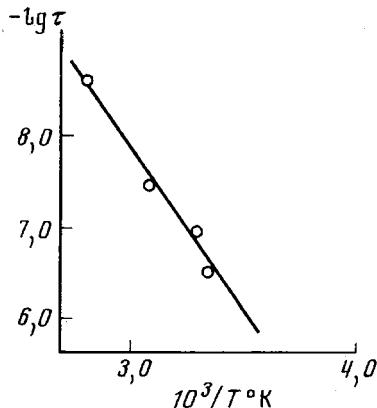


Рис. 3

ции, параметры которого практически не зависели от концентрации в используемом диапазоне концентраций. Зависимость времени релаксации τ , определенного из соотношения $\tau = 1/2\pi f_{\max}$ (f_{\max} — частота, при которой наблюдается максимальное значение ϵ''), от температуры представлена на рис. 3. Определенная из этого рисунка энергия активации процесса релаксации дипольной поляризации U совместно с τ представлены в табл. 2, где для сопоставления приведены эти же параметры для полимеров метакрилового ряда (ПМА) с различной длиной боковой цепи [2].

Из приведенных данных видно, что значения τ и U для ПАА-18 заметно отличаются от этих же значений для такого гребнеобразного полимера, как ПМА-16. Удлинение боковой цепи в ряду полиалкилметакрилатов до $n = 16$ (для ПМА-16) приводит к увеличению времени релаксации по срав-

Таблица 2

**Параметры процесса релаксации дипольной
поляризации гребнеобразных полимеров в растворе**

Полимер	<i>U</i> , ккал/моль	$\tau \cdot 10^8$, сек. (20°)
ПМА-1	6,5	0,6
ПМА-16	7,8	2,0
ПАА-18	16,5	45

нению с ПМА-1 всего лишь в 3 раза. В то же время наличие водородной связи в ПАА-18 изменяет это значение более чем на порядок и вдвое увеличивает энергию активации дипольной поляризации по сравнению с ПМА-16. Это обстоятельство совместно с данными по определению дипольных моментов АА-18 и ПАА-18 свидетельствует о значительной заторможенности (затрудненности) внутримолекулярного движения полярных групп, связанных в единую сетку посредством водородных связей, которые при использованных для исследования концентраций полимеров (1—2 вес. %) могут «завязываться» и межмолекулярно.

Институт высокомолекулярных
соединений

Поступила в редакцию
13 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Корнеева, В. Н. Цветков, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A12, 1369, 1970.
2. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A14, 2106, 1972.
3. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A12, 1314, 1970.
4. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966.
5. R. Meighan, R. H. Cole, J. Phys. Chem., 68, 503, 1964.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
7. S. Bass, W. Nathan, R. Meighan, R. H. Cole, J. Phys. Chem., 68, 508, 1964.
8. Л. Веллами, ИК-спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. А. Эллиот, ИК-спектры и структура полимеров, «Мир», 1972.
10. Ю. Н. Чиргадзе, ИК-спектры и структура полипептидов и белков, «Наука», 1965.

УДК 541(64 + 128):547.422

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ α -ОКИСЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОГО КАТАЛИЗАТОРА

*С. Г. Соколова, Ю. А. Горин, Г. С. Солдатникова,
Е. М. Анисимова*

Ранее мы сообщили о результатах изучения относительной реакционной способности некоторых непредельных моноокисей при их сополимеризации с окисью пропилена [1].

В настоящей статье приведены данные исследования относительной активности насыщенных окисей — окиси этилена (ОЭ), окиси пропилена (ОП), окиси trimетилэтилена (ОТМЭ) при сополимеризации с эпихлоргидрином (ЭХГ) и в реакции гомополимеризации на комбинированном катализаторе триэтилалюминий : диэтиловый эфир : вода : ацетилацетон с мольным соотношением компонентов 1 : 2,5 : 0,75 : 0,5 соответственно.