

Таким образом, предложенная установка позволяет с достаточной степенью надежности исследовать кинетику полимеризации винильных мономеров в интервале температур 20–200°.

Поступила в редакцию
10 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
2. Авт. свид. 218486. Бюлл. изобретений, 1968, № 17.
3. М. Ш. Ягфаров, Ж. физ. химии, 43, 1620, 1969.
4. Л. Г. Суровцев, М. А. Булатов, Высокомолек. соед., A14, 2106, 1972.
5. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1972, вып. 2, стр. 68.
6. В. И. Арулин, Л. И. Ефимов, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1970, вып. 2, стр. 74.

УДК 541.64:539.199

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛЯРНЫХ ГРУПП МАКРОМОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛОВОГО РЯДА

Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. Н.,
Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П.

Сравнительное исследование дипольных моментов макромолекул холестеринового эфира поли-N-метакрилоил-ω-аминолауриновой кислоты (ПХМАЛК) и его мономера позволили высказать предположение о наличии структурной внутримолекулярной организации боковых цепей, реализуемой в разбавленных растворах полимера [1]. Ориентационный порядок в расположении полярных групп макромолекул ПХМАЛК, по-видимому, обусловлен квазисетчатой структурой, образуемой за счет водородных связей между амидными группами, и дисперсионного взаимодействия холестериновых заместителей. Наличие ориентационного порядка должно отразиться на кинетических свойствах макромолекул ПХМАЛК.

С целью анализа этого явления было предпринято изучение релаксации дипольной поляризации растворов ПХМАЛК и других гребнеобразных полимеров, моделирующих отдельные структурные фрагменты макромолекул ПХМАЛК.

В качестве моделей в работе исследованы полиоктадецилметакрилат (ПМА-18), полиоктадецилметакриламид (ПМАА-18), метиловый эфир поли-N-метакрилоил-ω-аминолауриновой кислоты (ПММАЛК), некоторые характеристики которых представлены в таблице.

В качестве объекта, моделирующего гребнеобразный полимер с линейным боковым привеском, был выбран наиболее простой по строению полимер — ПМА-18. Сопоставление ПМА-18 с ПХМАЛК показывает, что характер внутримолекулярного взаимодействия и структурная организация макромолекул ПХМАЛК должны определяться совместным влиянием амидной группы, второй полярной группы COO и сложного гидрофобного холестеринового радикала. С целью выявления вклада каждого типа взаимодействия в молекулярную организацию и релаксационное поведение ПХМАЛК были исследованы ПМАА-18 и ПММАЛК, моделирующие отдельные фрагменты боковых цепей ПХМАЛК.

Синтез всех исследованных в работе полимеров описан в [2–4].

Дипольную релаксацию растворов ПМА-18, ПМАА-18, ПММАЛК и ПХМАЛК в толуоле исследовали при температурах –80 — +100°. При измерениях использовали прибор E-4-7 в диапазоне частот $5 \cdot 10^4$ – 10^7 Гц. В качестве измерительной ячейки применяли конденсатор с платиновыми плоскокпараллельными пластинами. Учитывая ма-

Объекты исследования

Полимер	Структура монозвена	$[\eta]_{20^\circ}$, δ_d/ϵ (толуол)	$c_2, \text{ г}/\text{дл}$
ПМА-18	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \\ CH_3-C-COO-(CH_2)_{17}-CH_3 \end{array}$	0,65	3,6
ПМАА-18	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \\ CH_3-C-CONH-(CH_2)_{17}-CH_3 \end{array}$	0,21	1,6
ПММАЛК	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \\ CH_3-C-CONH-(CH_2)_{11}-COOCH_3 \end{array}$	0,14	1,8
ПХМАЛК		0,14	0,9 2,1 4,0

льные значения характеристической вязкости $[\eta]$, степень разбавления всех растворов, за исключением ПМА-18, соответствовала соотношению $c_2[\eta] < 1$ (c_2 — концентрация полимера в растворе). В указанных пределах c_2 параметры внутримолекулярной подвижности (время релаксации τ и энергия активации дипольной поляризации U) не зависят от концентрации раствора. Это позволяет интерпретировать полученные результаты на уровне изолированных макромолекул.

Времена релаксации дипольной поляризации определялись из температурно-частотных зависимостей фактора потерь ϵ'' из соотношения $\tau = 1/2\pi f_{\max}$, где f — частота, при которой ϵ'' проходит через максимум. Во всех случаях зависимость τ от температуры соответствовала закону $\tau = \tau_0 e^{U/RT}$, что позволило определить значения U .

На рис. 1 приведены зависимости $\epsilon'' - T$ при частоте $4 \cdot 10^6 \text{ Гц}$ растворов исследованных полимеров. Различия в абсолютных значениях ϵ_{\max}'' обусловлены неодинаковой полярностью монозвеньев и различием в концентрации полярных групп в растворе. При сопоставлении наиболее существенным является температурное положение ϵ_{\max}'' , которое определяется временем релаксации дипольной поляризации боковых полярных групп и дает непосредственную информацию об их подвижности. Из рис. 1 видно, что изменение структуры бокового привеска при переходе от ПМА-18 к ПХМАЛК смешает положение ϵ_{\max}'' на 80° . Наиболее четкое различие в молекулярной подвижности боковых полярных групп видно на зависимостях $\lg \tau - 1/T$ (рис. 2). При фиксированной температуре значения τ при переходе от ПМА-18 к ПХМАЛК меняются почти на два порядка, энергия активации — в 2 раза. Наименьшие времена релаксации и энергия активации поляризации гребнеобразных полимеров в растворе в толуоле наблюдаются для ПМА-18.

Полимер	ПМА-18	ПМАА-18	ПММАЛК	ПХМАЛК
$t_{25^\circ}, \text{ нсек}$	20	220	350*	1090
$U, \text{ ккал}/\text{моль}$	7,4	10,0	10,0	12,5

Существенное изменение времени релаксации имеет место при переходе от ПМА-18 к ПМАА-18: при 25° оно увеличивается от 20 до 220 нсек.

* Экстраполированное значение.

Увеличение времени релаксации и энергии активации есть прямое следствие изменения внутримолекулярных взаимодействий в ПМАА-18 по сравнению с ПМА-18. Структурное отличие при этом сводится к наличию в ПМАА-18 группы CONH, способной к образованию водородной связи, как это имело место в случае ПМА-18 [5].

Исследования ИК-спектров ПМАА-18 [3] показали, что для макромолекул этого полимера характерно существование внутримолекулярной водородной связи, которая реализуется в клубообразной макромолекуле между случайно сближившимися амидными группами боковых цепей. Таким образом, молекула ПМАА-18, в отличие от ПМА-18, оказывается

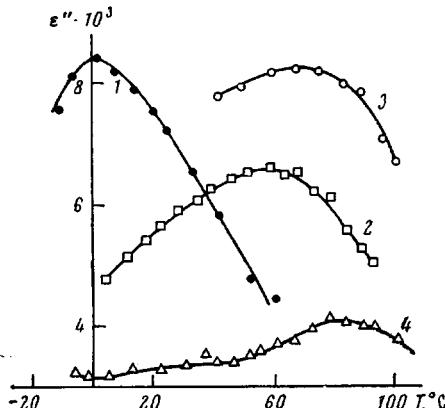


Рис. 1. Температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' для растворов ПМА-18 (1), ПМАА-18 (2), ПММАЛК (3), ПХМАЛК (4)

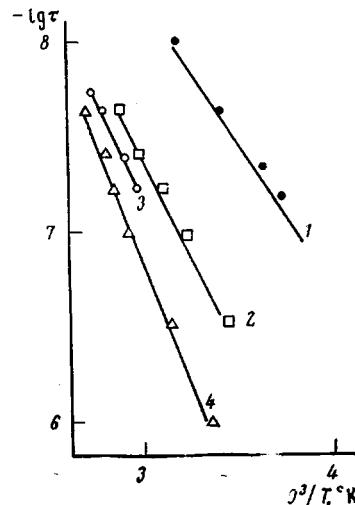


Рис. 2. Температурные зависимости времени релаксации дипольной поляризации $\lg \tau$ (обозначения кривых см. рис. 1)

«прошитой» водородными связями. Непосредственным следствием таких «спицок» является ограничение внутримолекулярной подвижности боковых полярных групп, что проявляется в увеличении времени релаксации и энергии активации дипольной поляризации.

Наибольшие времена релаксации характерны для ПХМАЛК, в структуре которого помимо группы CONH имеется массивный холестериновый радикал и вторая полярная группа COO. Для ПХМАЛК время релаксации при 25° составляет 1090 нсек, что почти в 5 раз превышает соответствующее значение для ПМАА-18. Этот факт непосредственно отражает то, что дополнительные внутримолекулярные взаимодействия дипольного типа, а также взаимодействия холестериновых групп в ПХМАЛК приводят к дальнейшему по сравнению с ПМАА-18 изменению молекулярной структуры и ограничению подвижности боковых полярных групп.

Вклад дипольного взаимодействия в наблюдаемое явление представляется менее существенным, чем взаимодействие холестериновых радикалов. Это непосредственно видно из сравнения времен релаксации дипольной поляризации боковых полярных групп ПМАА-18, ПММАЛК и ПХМАЛК. Переход от ПМАА-18 к ПММАЛК увеличивает τ от 220 до 350 нсек. В то же время введение холестериновых групп дает увеличение τ от 350 до 1090 нсек.

Таким образом, проведенное исследование внутримолекулярной подвижности полярных групп модельных полимерных соединений ПХМАЛК позволяет дифференцировать вклад каждого структурного элемента в па-

раметры молекулярного взаимодействия, определяющего формирование внутримолекулярной структуры ПХМАЛК, ответственной, как это следует из [6], за реализацию жидкокристаллической структуры ПХМАЛК в блоке.

Сопоставление времен релаксации дипольных процессов показывает, что наиболее существенным фактором, обусловливающим внутримолекулярное структурирование в ПХМАЛК, является внутримолекулярная водородная связь между амидными группами, которая ведет к образованию узлов физической сетки вблизи основного хребта макромолекулы ПХМАЛК в растворе.

Дисперсионное взаимодействие холестериновых групп в ПХМАЛК и дополнительное дипольное взаимодействие за счет групп COO приводят к дальнейшему ограничению внутримолекулярной подвижности боковых полярных групп. Это обусловливает дополнительную структурную организацию холестериновых радикалов, которая проявляется как при исследовании дипольных моментов, так и при изучении внутримолекулярной подвижности в ПХМАЛК.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 XI 1976

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., *B18*, 628, 1976.
2. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., *A11*, 216, 1968.
3. Н. А. Кузнецов, В. М. Моисеенко, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., *A19*, 399, 1977.
4. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, *227*, 1412, 1976.
5. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, В. М. Моисеенко, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., *B18*, 229, 1976.
6. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, И. Н. Агранович, В. Д. Паутов, Е. В. Ануфриева, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, *233*, 401, 1977.

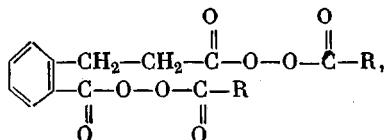
УДК 541.64:547.538.141

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В МАССЕ, ИНИЦИРОВАННАЯ ДИАЦИЛЬНЫМИ ДИПЕРЕКИСЯМИ НА ОСНОВЕ 2-КАРБОКСИГИДРОКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

Вылина Г. С., Матвеенцева М. С., Ольденкоп Ю. А.

Перспективность использования диперекисных соединений для получения полимеров с концевыми перекисными группами и блок-сополимеров на их основе [1–4] обуславливает детальное изучение инициаторов такого рода.

Настоящая работа посвящена исследованию инициирующей активности ряда диацильных диперекисных соединений на основе 2-карбоксигидрокоричной кислоты



где R=CH₃(I), C₆H₅(II), n-ClC₆H₄(III), m-ClC₆H₄(IV) и n-CH₃OC₆H₄(V).