

ЛИТЕРАТУРА

1. Chapiro A. // J. Polymer Sci. 1959. V. 34. № 127. P. 481.
2. Restaino A. J., Reed W. N. // J. Polymer Sci. 1959. V. 36. № 130. P. 499.
3. Kawase K., Nauckawa K. // Radiat. Res. 1967. V. 30. № 1. P. 116.
4. Цеглин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. // Радиационная химия полимеров. М., 1973. С. 108.
5. Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев К. Н., Ковалев Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1742.
6. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. 300 с.
7. Dobo J., Czvikovszky T., Ranogajec F. // Proc. 2nd Tihany Symp. Radiat. Chem. Budapest, 1967. P. 665.
8. Czvikovszky T. // Proc. 3rd Tihany Symp. Radiat. Chem. Balatonfüred — Tihany. V. 1. Budapest, 1972. P. 985.
9. Odian G., Sobel M., Rossi A., Klein R., Acker T. // J. Polymer Sci. A. 1963. V. 1. № 2. P. 639.
10. Odian G., Kruse R. L. // J. Polymer Sci. C. 1969. V. 22. P. 691.
11. Тихомиров Л. А., Бубен Н. Я. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 11. С. 1881.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15.I.1988

Обнинский институт атомной энергетики

УДК 541.64:536.7

ЗАВИСИМОСТЬ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ОТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРАХ С ФЕНИЛБЕНЗОАТНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П.,
Степанова Т. П., Константинов И. И.

Вопрос о влиянии термодинамического качества растворителя или набухания цепи на дипольный момент полимеров в растворе имеет принципиальное значение, так как дипольный момент является конформационной характеристикой макроцепи.

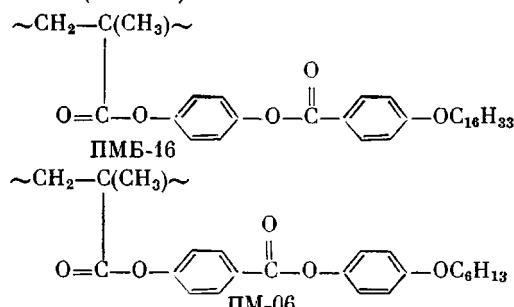
Независимость дипольного момента от набухания макромолекулы в растворе означала бы возможность использования любого растворителя (независимо от его термодинамического качества) при исследовании заторможенности внутреннего вращения в полимерной цепи методом дипольных моментов.

На основании первых экспериментальных и теоретических работ, выполненных в этом направлении [1—5], было высказано предположение, что набухание макромолекулярных клубков при исследовании дипольных моментов следует учитывать только в полимерах, у которых дипольный момент направлен вдоль контура цепи. Если дипольный момент направлен перпендикулярно к направлению цепи (как это имеет место в случае, например, большого класса винильных полимеров), то дипольный момент не должен зависеть от набухания полимерной цепи, т. е. от термодинамического качества растворителя. Однако при исследовании поли-*n*-хлорстиrola (ПХС) — полимера, у которого отсутствует составляющая дипольного момента, направленная вдоль контура цепи, было установлено [6, 7] существенное различие дипольных моментов в ряде растворителей. При этом оказалось, что имеет место корреляция между величиной дипольного момента и характеристической вязкостью [η]. Понижение [η], указывающее на ухудшение термодинамического качества растворителя, приводит к уменьшению дипольного момента ПХС. Изменение дипольного момента при ухудшении термодинамического качества растворителя наблюдали и для поли- β -винилнафталина [8].

Исследование дипольного момента ПММА свидетельствует также о том, что эта величина зависит от параметров, определяющих набухание макромолекулярного клубка. Так, влияние термодинамического качества растворителя на дипольный момент имеет место в стереорегулярном ПММА [9]. Кроме того, на примере растворов ПММА в плохом растворителе обнаружено влияние ММ на дипольный момент [10].

Приведенные факты стимулировали ряд новых экспериментальных [11–15] и теоретических работ [16–19] по исследованию влияния набухания на дипольный момент полимерной цепи. Последние современные теоретические представления в этой области указывают на то, что набухание полимерной цепи следует учитывать и в полимерах с поперечной составляющей дипольного момента. Вместе с тем необходимо и более широкое проведение в данном направлении экспериментальных работ, в которых исследуется влияние набухания на дипольный момент в полимерах различной химической структуры.

В настоящей работе исследованы дипольные моменты полимеров поли-*n*-метакрилоилоксифенилового эфира *n*-*n*-гексадецилоксибензойной кислоты (ПМБ-16) и поли *n*-*n*-гексилоксифенилового эфира *n*-метакрилоилоксибензойной кислоты (ПМ-06)



Синтез этих полимеров описан в работе [20].

Интерес к исследованию дипольных моментов указанных полимеров определяется тем, что исходя из их химической структуры, благодаря наличию в боковом радикале двух полярных сложноэфирных групп они имеют большую поперечную составляющую дипольного момента. Кроме того, ПМБ-16 и ПМ-06 являются представителями класса полимеров, в структуре мономерного звена которых имеется мезогенная группа, непосредственно присоединенная к полимерной цепи.

Из исследования конформационных свойств данных полимеров известного [21], что они обладают большей по сравнению с такими винильными полимерами, как ПХС, ПММА, жесткостью полимерной цепи, которая обусловлена взаимодействием боковых групп, имеющих химическое строение, характерное для низкомолекулярных ЖК-соединений.

Исследование дипольных моментов было проведено в ряде растворителей, различающихся по термодинамическому качеству: бензоле, толуоле и CCl_4 . Для оценки качества растворителя определяли температурную зависимость характеристической вязкости растворов.

Дипольные моменты были изучены в температурном интервале от 20 до 70° по методу Дебая. Методика измерения описана в работе [21]. Точность определения дипольного момента составляла $\pm 0,02$ Д. Дипольный момент μ рассчитывали по формуле

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

где

$$P_{2\infty} = \frac{3\alpha v_0}{(\varepsilon_0 + 2)^2} M + (v_0 + \beta) \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} M \quad (2)$$

Здесь R – мольная рефракция, $P_{2\infty}$ – мольная поляризация; ε_0 , v_0 – диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении. Значения $\alpha(d\varepsilon/d\omega_2)_{\omega_2=0}$ и $\beta=(dv/d\omega_2)_{\omega_2=0}$ определяли из зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема от весовой концентрации полимера в растворе ω_2 .

Инкременты диэлектрической проницаемости и удельного объема в растворах ПМБ-16 и ПМ-06

Полимер	T°	α	$-\beta$
ПМБ-16 в толуоле	20	3,44	0,423
	30	3,12	0,444
	40	2,70	0,466
	50	2,43	0,503
	60	2,35	0,530
ПМ-06 в бензоле	20	2,0	0,455
	30	1,90	0,415
	40	1,90	0,375
	50	1,85	0,365
ПМ-06 в CCl_4	20	2,90	0,250
	30	2,85	0,250
	40	2,75	0,220
	50	2,75	0,200

Зависимость диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов полимеров от концентрации была линейной, что позволило определить значения инкрементов диэлектрической проницаемости α и удельного объема β .

В таблице приведены значения параметров α и β , по которым были рассчитаны дипольные моменты ПМБ-16 в толуоле, ПМ-06 в бензоле и в CCl_4 . На рис. 1 представлены зависимости μ и $[\eta]$ ПМБ-16 в толуоле от температуры. Видно, что в интервале 20–40° происходит уменьшение дипольного момента. В том же интервале температур имеет место и изменение $[\eta]$. При дальнейшем повышении температуры значения μ и $[\eta]$

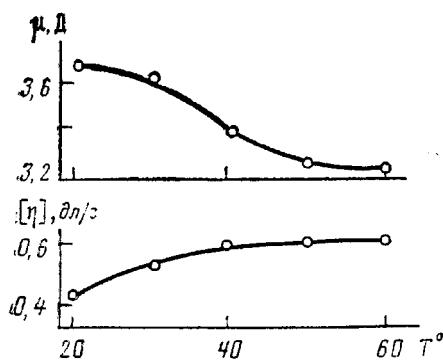


Рис. 1

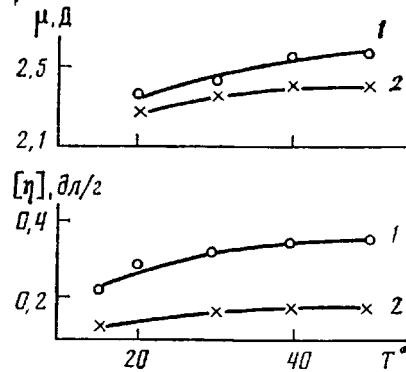


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость дипольного момента μ и характеристической вязкости $[\eta]$ от температуры для растворов ПМБ-16 в толуоле

Рис. 2. Зависимость дипольного момента μ и характеристической вязкости $[\eta]$ от температуры для растворов ПМ-06 в бензоле (1) и в CCl_4 (2)

остаются постоянными. Это может свидетельствовать о том, что изменение μ ПМБ-16 с температурой, отражающее соответствующие изменения конформационного набора полимерной цепи, обусловлено термодинамическим качеством растворителя, т. е. связано с набуханием полимерной цепи. К такому же заключению приводят и результаты исследования μ и $[\eta]$ для ПМ-06 в растворителях, отличающихся по термодинамическому качеству.

На рис. 2 представлены температурные зависимости μ и $[\eta]$ для ПМ-06 в бензоле и в CCl_4 . Сопоставляя абсолютные значения $[\eta]$ (при 20° $[\eta]=$

=0,15 в CCl_4 и $[\eta]=0,28$ в бензоле), видно, что бензол является лучшим в термодинамическом отношении растворителем, чем CCl_4 . Значения $[\eta]$ растворов ПМ-06 в бензоле более чем в 1,5 раза выше. Соответственно различаются и абсолютные значения μ в этих двух растворителях. Величина дипольного момента в плохом растворителе $\mu=2,26 \text{ Д}$ меньше, чем в хорошем бензоле, $\mu=2,38 \text{ Д}$.

Кроме того, улучшение термодинамического качества растворителя, как бензола, так и CCl_4 , которое происходит при повышении температуры и характеризуется увеличением $[\eta]$, приводит к увеличению μ . Как и в случае ПМБ-16, в том интервале температур, где $[\eta]$ не зависит от температуры, μ ПМ-06 также остается постоянным.

При сопоставлении характера изменения с температурой дипольного момента ПМБ-16 и ПМ-06 следует отметить их различные по знаку температурные коэффициенты. Это различие обусловлено разной длиной конечного алкильного радикала, что отмечалось и при исследовании гребнеобразных полимеров метакрилового ряда, для которых характерна инверсия знака температурного коэффициента μ при переходе от низших гомологов к высшим [23]. Различия в абсолютных значениях дипольных моментов ПМБ-16 и ПМ-06 определяются разным пространственным расположением двух сложноэфирных групп в указанных полимерах.

Таким образом, проведенное исследование дипольных моментов в ПМБ-16 и ПМ-06 в зависимости от характеристической вязкости показало, что влияние термодинамического качества растворителя на дипольный момент имеет место не только в обычных гибкоцепных полимерах (типа ПХС). Это явление характерно и для полимеров с большей жесткостью полимерной цепи и сильным внутримолекулярным взаимодействием боковых групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marchal J., Benoit H. // *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.* 1955. V. 52. P. 842.
2. Marchal J., Benoit H. // *J. Polymer Sci.* 1957. V. 23. P. 273.
3. Stockmayer W. H. // *Pure Appl. Chem.* 1967. V. 15. P. 539.
4. Nagai K., Ishikawa T. // *Polymer J.* 1971. V. 2. P. 416.
5. Doi M. // *Polymer J.* 1972. V. 3. P. 252.
6. Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2537.
7. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 14. № 1. С. 28.
8. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 833.
9. Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 71.
10. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2202.
11. Jamaguchi R., Sato M., Ogawa E., Shima M. // *Polymer*. 1981. V. 22. № 11. P. 1464.
12. Mashimo S., Nozki R., Work R. N. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. № 5. P. 2663.
13. Saiz E., Riande E., Delgado M., Barrales-Rienda J. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. № 4. P. 1152.
14. Tonelli A., Belfiore L. // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 11. P. 1740.
15. Baysal B., Aras L. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 9. P. 1693.
16. Mattice W., Carpenter D. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № 4. P. 625.
17. Mattice W., Carpenter D., Barkley M., Kestner N. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 11. P. 1985.
18. Mansfield M. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 5. P. 1427.
19. Mattice W., Lloyd A. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 8. P. 2253.
20. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Малиновская В. П., Константинов И. И., Америк Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 850.
21. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 506.
22. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Малиновская В. П., Костромин С. Г., Шibaев B. P. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 1. С. 2899.
23. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шibaев B. P., Илатэ Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 5. С. 397.