

© 1991 г. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская,
Н. И. Бойко, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев

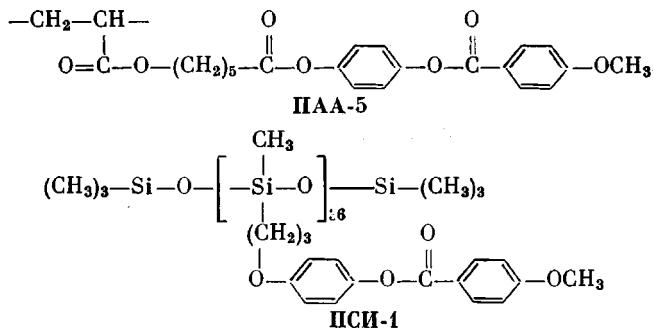
МЕХАНИЗМ ПОДВИЖНОСТИ В РАСТВОРАХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ С БОКОВЫМИ ФЕНИЛБЕНЗОАТНЫМИ ГРУППАМИ

Проведено исследование релаксации дипольной поляризации в растворах гребнеобразного полимера акрилового ряда с фенилбензоатной мезогенной группой (ПАА-5). Показано, что для данного полимера в растворе характерна множественность форм локальной подвижности. Это проявляется в наличии четырех процессов релаксации дипольной поляризации. Путем сопоставления полученных данных с результатами исследования молекулярной подвижности в растворах гребнеобразного полимера с основной силоксановой цепью и фенилбензоатным мезогенным фрагментом проведена идентификация наблюдавшихся процессов.

При исследовании релаксации дипольной поляризации в растворах гребнеобразных полимеров с силоксановой основной цепью и фенилбензоатными группами было обнаружено несколько релаксационных процессов [1]. Это свидетельствовало о существовании различных видов молекулярной подвижности, которые могут быть обусловлены как спецификой структуры основной силоксановой цепи, так и свойствами фенилбензоатного мезогенного фрагмента, в котором возможно внутреннее вращение.

В настоящей работе проведено изучение методом диэлектрической поляризации молекулярной подвижности в растворах гребнеобразного полимера с фенилбензоатными фрагментами, но с другой структурой основной цепи.

Структурная формула мономерного звена этого полимера имеет вид



Синтез полимера ПАА-5 описан в работе [2]. Здесь же представлена формула полимера с силоксановой основной цепью и фенилбензоатной группой в боковой цепи (ПСИ-1). Для выяснения механизмов подвижности в полимерах с фенилбензоатными группами проведено сопоставление результатов исследования релаксации дипольной поляризации в растворах ПАА-5 и ПСИ-1, полученных ранее в работе [1].

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ'' и фактора диэлектрических потерь ϵ'''' проведены в диапазоне частот 0,5–67 МГц на приборе Е4-7 и установке, описанной в работе [3]. Обычно наиболее оптимальным растворителем в диэлектрических исследованиях является толуол. Это определяется сравнительно широким интервалом температур (от -80 до $+90^\circ$), в котором возможны измерения. Однако из-за плохой растворимости ПАА-5 в толуоле исследование релаксации дипольной поляризации в растворах ПАА-5 было проведено в бензоле, диоксане и хлороформе. Ис-

пользование в работе трех растворителей обусловлено необходимостью расширения температурного диапазона диэлектрических измерений в растворе. Так, изучение в хлороформе проводили в интервале температур $-50\dots+50^\circ$, в бензоле $10\dots80^\circ$ и в диоксане $20\dots90^\circ$. Это позволило перекрыть температурную область исследования от -50 до $+90^\circ$. Концентрация полимера в растворе не превышала 3%.

На рис. 1, а в качестве примера представлена зависимость ϵ'' от температуры для растворов ПАА-5 в хлороформе и в диоксане на частоте 1,5 МГц. Концентрация раствора составляла 3%. Из рис. 1, а видно, что измерения в хлороформе и в диоксане хорошо дополняют друг друга. В растворе хлороформа на частоте 1,5 МГц четко выражены два релаксационных процесса при температурах 0 и 30° . Температурный интервал измерений в диоксане сдвинут в сторону более высоких температур. При 30° , как и в хлороформе, наблюдается релаксационный процесс. Однако возможность расширения температурного диапазона исследования в диоксане позволила наблюдать еще один процесс релаксации дипольной поляризации при 80° .

Измерения в растворах ПАА-5 в бензоле на высоких частотах (рис. 1, б) позволили обнаружить в области температур $30\dots40^\circ$ еще один процесс с малыми временами релаксации, который при исследовании на низких частотах наблюдается и в хлороформе. Вся совокупность полученных экспериментальных данных в трех растворителях показывает, что в перекрывающихся температурных областях при одних и тех же температурах наблюдаются сходные диэлектрические релаксационные процессы. Это позволяет построить зависимость времени релаксации дипольной поляризации в растворах ПАА-5 и сопоставить с результатами исследования молекулярной подвижности в растворах гребнеобразных полисилоксанов с такими же, как в ПАА-5, фенилбензоатными группами в боковых цепях.

На рис. 2 представлена зависимость времени релаксации τ от температуры для растворов ПАА-5 и ПСИ-1. Видно, что для ПАА-5 в растворе наблюдается четыре процесса релаксации дипольной поляризации, три из них совпадают с процессами, которые имеют место в растворах гребнеобразного полимера с основной силоксановой цепью. Ниже приведены параметры релаксационных процессов в растворах ПАА-5 ($t=20^\circ$).

Процесс	I	II	III	IV
τ , с	$2\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-6}$	$1,5\cdot10^{-7}$	$1,6\cdot10^{-8}$
U , кДж/моль	92	62	57	60

При интерпретации результатов исследования релаксации дипольной поляризации в растворах гребнеобразных полимеров с основной силоксановой цепью (ПСИ-1) возникает вопрос о механизме процесса с наибольшими временами релаксации (рис. 2, кривая 1). Наличие составляющей дипольного момента вдоль основной цепи не исключало того, что процесс с большими τ мог быть связан с вращением макромолекулы как целого. То обстоятельство, что этот процесс имеет место и в ПАА-5, в полимере с основной полиакрилатной цепью, указывает на то, что процесс I (с наибольшими τ) не связан со спецификой структуры основной цепи. Это свидетельствует о том, что три общих релаксационных процесса (I–III), которые наблюдаются в полимерах с силоксановой основной цепью (ПСИ-1) и с полиакрилатной цепью (ПАА-5), характеризуют подвижность фенилбензоатного фрагмента.

Как уже указано ранее при исследовании ПСИ-1, параметры процесса I ($\tau_{20^\circ}=2\cdot10^{-5}$ с, $U=92$ кДж/моль) значительно превышают параметры локальных процессов релаксации в гребнеобразных полимерах [4], поэтому можно предположить определенную степень кооперативности рассматриваемого релаксационного процесса. Аналогичное явление на-

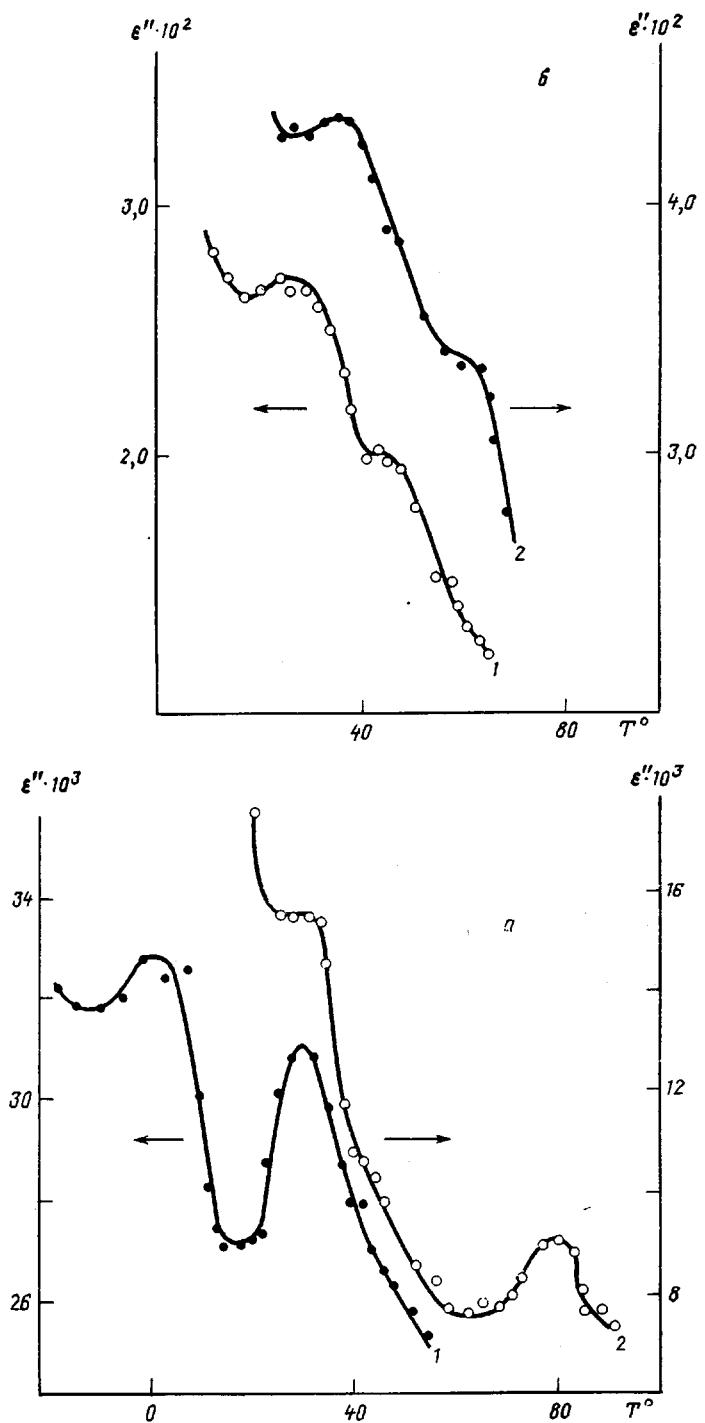


Рис. 1. Зависимость ϵ'' от температуры для растворов ПАА-5 в различных растворителях. Концентрация полимера 3%. а: 1 – хлороформ, 2 – диоксан, частота 1,5 МГц; б: 1, 2 – бензол, частота 19 (1) и 67 МГц (2)

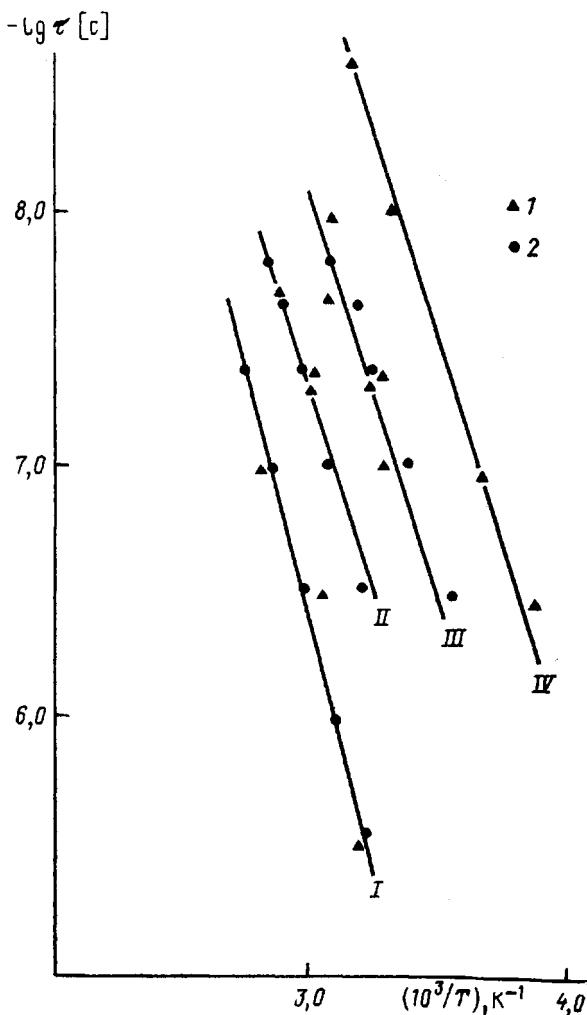


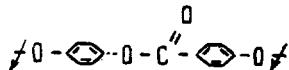
Рис. 2. Зависимость τ от температуры для процессов I–IV в растворах ПАА-5 (1) и ПСИ-1 (2)

блюдалось ранее при исследовании молекулярной подвижности в растворах гребнеобразных полимеров с холестериновым [5] и цианбифенильными мезогенными группами [6]. Было высказано предположение о том, что данный процесс может быть связан с наличием в макромолекулярном клубке элементов структурного порядка, возникающего из-за сильного взаимодействия мезогенных групп. Большие значения τ и U в этом случае являются отражением коррелированного движения полярной группы в упорядоченных участках. Для подтверждения этого предположения было проведено специальное исследование релаксации дипольной поляризации в растворах модельного гребнеобразного полимера с внутримолекулярной водородной связью — полиоктадецилакриламида [7], которое показало, что действительно наличие внутримолекулярной структуры приводит к появлению дополнительного релаксационного процесса с большими τ и U . Исходя из этого, можно полагать, что процесс I с наибольшими τ и U в растворах ПСИ-1 и ПАА-5 обусловлен образованием элементов внутримолекулярной упорядоченности в растворах гребнеобразных полимеров с фенилбензоатными группами, а параметры данного процесса характеризуют подвижность этих групп в структурированных участках.

Интерпретация механизмов подвижности процессов II и III была предложена в работе [1]. Оба релаксационных процесса связывали с кинетическими свойствами фенилбензоатного фрагмента. Один из этих процессов (процесс III с наименьшими τ) наблюдается во всех полимерах с фенилбензоатными группами, включая полимеры с непосредственным присоединением указанной группы к цепи [8]. Тот факт, что данный процесс не зависит от структуры основной цепи и способа присоединения к ней боковой группы, позволяет предположить, что релаксационный процесс III очень локализован и обусловлен вращением полярной группы внутри фенилбензоатного фрагмента; кинетическую единицу в этом случае можно обозначить как



Выше отмечено, что общие релаксационные процессы I, II и III в полимерах ПСИ-1 и ПАА-5 могут характеризовать только кинетические свойства фенилбензоатного фрагмента. Так как один из этих процессов – III (с наименьшими τ) связан с локальной подвижностью небольшого участка фенилбензоатной группы, то процесс II (с большими τ) может быть связан с кинетическими свойствами всего фрагмента



Предположение об этом механизме было также высказано в работе [1]. Движение всего фенилбензоатного фрагмента в ПАА-5 реализуется благодаря значительному удалению его от основной полимерной цепи. В полимерах с силоксановой цепью (ПСИ-1), несмотря на более короткую развязку, подвижность всего фенилбензоатного фрагмента обеспечивается гибкой силоксановой цепью.

Как следует из рис. 2 и данных по величинам τ и U процессов I–IV, в ПАА-5 наблюдается еще один процесс релаксации дипольной поляризации – IV. Из структурной формулы ПАА-5 видно, что в мономерном звене ПАА-5 имеется еще две полярные карбонильные группы. Одна из них непосредственно примыкает к главной цепи, другая связана с алкильной развязкой. Эти группы достаточно удалены друг от друга, поэтому в принципе возможно их независимое движение. В связи с указанным выше процесс IV должен отражать подвижность одной из этих групп, хотя представленные данные не позволяют однозначно утверждать, движению какой из двух карбонильных групп соответствует наблюдаемый релаксационный процесс.

Таким образом, проведенное исследование релаксации дипольной поляризации в растворах ПАА-5 и сопоставление релаксационных процессов в двух гребнеобразных полимерах (ПАА-5 и ПСИ-1) с одним и тем же мезогенным фрагментом, но различной структурой основной цепи позволили установить общие закономерности механизмов подвижности в полимерах подобной структуры. Множественность релаксационных процессов в этих полимерах обусловлена специфической структурой фенилбензоатного фрагмента. Два локальных процесса связаны, с одной стороны, с внутренним вращением в фенилбензоатной группе и, с другой стороны, с движением всего фенилбензоатного фрагмента. В то же время мезогенная природа этой группы предопределяет в ПАА-5 и в ПСИ-1, как и в других гребнеобразных полимерах с сильно взаимодействующими группами [5–7], наличие определенного структурного по-

рядка на молекулярном уровне. Это приводит к появлению еще одного релаксационного процесса, который отражает подвижность фенилбензоатной группы в упорядоченных участках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова Т. И., Степанова Т. П., Малиновская В. П., Костромин С. Г., Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1503.
 2. Фрейдзон Я. С., Бойко Н. И., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1464.
 3. Лобанов А. М., Платонов М. П. // Завод. лаб. 1966. Т. 32. № 4. С. 488.
 4. Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 3.
 5. Борисова Т. И., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1754.
 6. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Костромин С. Г., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 673.
 7. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 861.
 8. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Константинов И. И., Америк Ю. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 782.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.02.91

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

УДК 541.

© 1991 г. Л. И. Опейда

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ЕГО В РАСТВОРЕ В ГЕКСАДЕКАНЕ

Используя теорию, развитую для процессов стохастической деструкции полимеров, предложен метод расчета функции ММР полиэтилена в процессе каталитического окисления с использованием кислотных чисел продуктов окисления. Количественно описано изменение доли высокомолекулярной фракции полимера с концентрацией образовавшихся карбоновых кислот и временем окисления.

Окисление полиэтилена лежит в основе получения ряда кислородсодержащих продуктов, находящих широкое применение в производстве различных практически важных материалов; этот процесс приобретает все большее значение с точки зрения вторичной переработки полимерных отходов [1–3]. Исследованное нами ранее катализитическое окисление ПЭНП с $M=2 \cdot 10^4$ в растворе гексадекана показало, что окисление с самого начала сопровождается деструкцией макромолекул, о чем свидетельствует уменьшение вязкости раствора [4]. Разрыв углеводородной цепи в условиях катализированного солями металлов переменной валентности окисления осуществляется по следующим реакциям [5]:

