

УДК 541.64:537.226

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ПОЛИСИЛАРИЛЕНОВ С ЭФИР- И АМИДАРОМАТИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ¹

© 1996 г. Л. Л. Бурштейн, Т. И. Борисова, В. П. Малиновская,
А. Ю. Осадчев, С. С. Скороходов

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

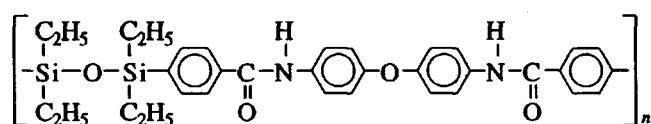
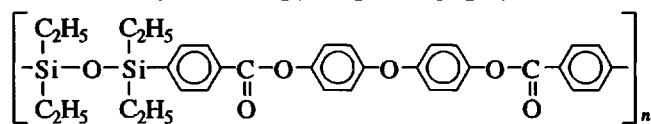
Поступила в редакцию 16.10.95 г.

Определены дипольные моменты полисилариленов с эфир- и амидароматическими фрагментами, а также дипольные моменты молекулярных аналогов этих фрагментов. Рассчитаны параметры, отражающие взаимную корреляцию полярных групп в макромолекулярном клубке. Показано, что в полисилариленах отсутствует какое-либо специфическое взаимодействие между эфирароматическими фрагментами. В то же время в изолированной макромолекуле полисиларилена с амидароматическими фрагментами реализуются внутримолекулярные водородные связи, что приводит к некоторой взаимной корреляции полярных фрагментов относительно друг друга.

Исследование конформационных свойств полисилариленов с амид- и эфирароматическими фрагментами представляет интерес с точки зрения изучения способности таких макромолекул к образованию упорядоченных структур в растворе и в блоке.

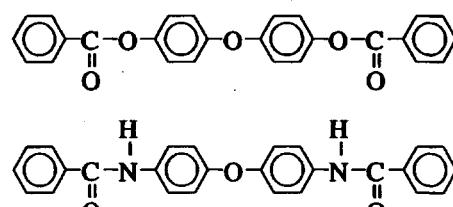
При исследовании диэлектрической релаксации в растворах этих полимеров показано, что в эфирсодержащих полисилариленах в области умеренных концентраций (2–3 мас. %) отсутствуют какие-либо ассоциативные явления [1, 2], а в амидсодержащих полимерах из-за образования межмолекулярных водородных связей имеет место ассоциация отдельных цепей [3]. Возникает вопрос о различии в конформационных свойствах данных полимеров на внутримолекулярном уровне. Ответ на этот вопрос может быть получен при исследовании дипольных моментов полимеров и их низкомолекулярных аналогов [4–6]. Следует отметить, что в настоящее время имеется очень мало экспериментальных работ по исследованию конформационных свойств линейных макромолекул рассматриваемого типа в растворах [7, 8].

В настоящей работе определены дипольные моменты полисилариленов с эфир- и амидароматическими фрагментами и низкомолекулярных аналогов этих фрагментов. Полисиларилены имеют следующие структурные формулы:



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08230).

Формулы низкомолекулярных аналогов эфирароматического и ароматического фрагментов имеют вид



Синтез и свойства полисилариленов описаны ранее [9, 10].

Как и в работе [8], макромолекулы полисилариленов рассматриваются как регулярные сополимеры $(AB)_n$, где А и В соответственно жесткий (эфирный или амидный) и силоксановый фрагменты.

Средний квадрат дипольного момента в расчете на мономерное звено

$$\mu^2/n = \mu_{\text{A эф}}^2 + \mu_{\text{B}}^2, \quad (1)$$

где $\mu_{\text{A эф}}$ – эффективный дипольный момент (в расчете на повторяющееся звено) жесткого фрагмента, который определяется корреляцией между звеньями цепи, μ_{B} – дипольный момент гибкой силоксановой развязки, который не зависит от условий внутреннего вращения [8] и составляет 0.9 Д [11, 12].

Корреляционный параметр

$$g = \mu_{\text{A эф}}^2 / \mu_{\text{A}}^2$$

(μ_{A} – дипольный момент низкомолекулярного аналога), характеризующий конформационные свойства изолированной цепи, определяется корреляцией в ориентации полярных групп в макро-

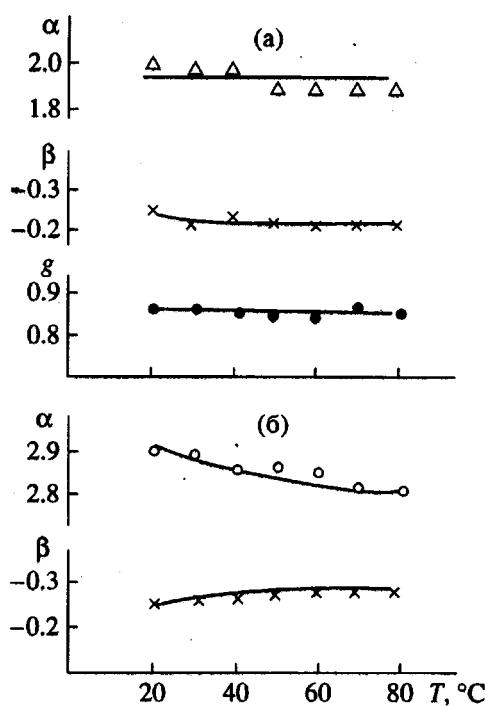


Рис. 1. Температурные зависимости инкрементов диэлектрической проницаемости α и удельного объема β , а также корреляционного параметра g для растворов в диоксане полисиларилены с эфирароматическим фрагментом (а) и низкомолекулярного аналога такого фрагмента (б).

молекулах. Сопоставление величин g для полисилариленов с эфир- и амидароматическими фрагментами позволяет установить наличие какого-либо специфической корреляции в расположении жестких фрагментов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения дипольных моментов использовали метод разбавленных растворов Дебая [13]. Дипольный момент рассчитывали по формуле

$$\mu = 0.0128 \sqrt{(P_m - R_m)T}, \quad (2)$$

Дипольные моменты и корреляционные параметры полисиларилина с эфирароматическим (числитель) и амидароматическим (знаменатель) фрагментами

T, °C	μ_A , Д	$\mu_{A\text{ эф}}$, Д	g
20	2.8/8.1	2.6/10.4	0.86/1.6
30	2.8/8.5	2.7/10.9	0.87/1.6
40	2.9/8.6	2.7/11.2	0.87/1.7
50	3.0/8.8	2.8/11.3	0.87/1.6
60	3.1/9.0	2.9/11.7	0.87/1.7
70	3.1/9.2	2.9/11.9	0.87/1.7
80	3.2/9.7	3.0/12.2	0.87/1.6

где P_m и R_m – мольная поляризация и рефракция, T – абсолютная температура.

Мольную поляризацию вычисляли через удельную

$$P_m = P_{yd}M$$

(M – молекулярная масса).

Удельную поляризацию определяли по формуле

$$P_{yd} = \frac{3\alpha V_0}{(\epsilon_0 + 2)^2} + (V_0 + \beta) \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2}, \quad (3)$$

где ϵ_0 и V_0 – диэлектрическая проницаемость и удельный объем растворов в условиях бесконечного разбавления. Инкременты $\alpha = (d\epsilon/dW_2)_{W_2=0}$ и $\beta = (dV/dW_2)_{W_2=0}$ (W_2 – массовая концентрация раствора) определяли из концентрационных зависимостей ϵ и V . Мольную рефракцию рассчитывали как сумму мольных рефракций связей.

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ ПОЛИСИЛАРИЛЕНА С ЭФИРАРОМАТИЧЕСКИМ ФРАГМЕНТОМ

Дипольные моменты полисиларилены с эфирароматическим фрагментом и его низкомолекулярного аналога определяли в растворах диоксана. На рис. 1 приведены зависимости инкрементов диэлектрической проницаемости и удельного объема от температуры для этих соединений. Значения дипольного момента низкомолекулярного аналога μ_A , эффективного дипольного момента эфирароматического фрагмента $\mu_{A\text{ эф}}$ и корреляционного параметра g приведены в таблице. Как видно, дипольный момент мономера μ_A возрастает с повышением температуры. Это связано с изменением условий внутреннего вращения двух полярных сложноэфирных групп относительно друг друга. Тот же эффект имеет место и в случае дипольного момента эфирароматического фрагмента в полисиларилене $\mu_{A\text{ эф}}$. Однако параметр g , отражающий взаимную корреляцию отдельных эфирароматических фрагментов в макромолекулярном клубке, остается постоянным во всем интервале температур. Абсолютное значение $g \sim 0.9$ близко к единице, что свидетельствует об отсутствии какого-либо специфического взаимодействия между эфирароматическими фрагментами в изолированной макромолекуле. Такое поведение хорошо согласуется с теоретическими расчетами дипольных моментов и корреляционных параметров полимеров этого класса [8].

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ ПОЛИСИЛАРИЛЕНА С АМИДАРОМАТИЧЕСКИМ ФРАГМЕНТОМ

Определение дипольных моментов полисиларилена и низкомолекулярного аналога его амидного фрагмента было также выполнено в растворах диоксана. Установлено (рис. 2), что зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации в растворах этих соединений является нелинейной. Подобное поведение, которое наблюдалось и ранее при исследовании дипольных моментов полимеров с амидными группами в боковых цепях [14, 15], указывает на образование устойчивых межмолекулярных ассоциатов. Поэтому инкремент диэлектрической проницаемости определяли в данном случае в области очень разбавленных растворов, где зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации является линейной и образование межмолекулярных ассоциатов исключено. На рис. 3 представлены температурные зависимости инкрементов диэлектрической проницаемости и удельного объема в растворах полисиларилена с амидароматическим фрагментом и низкомолекулярного аналога этого фрагмента. В таблице приведены значения дипольных моментов μ_A , $\mu_{A\text{эф}}$ и g .

Видно, что дипольные моменты этих соединений имеют повышенные значения по сравнению с дипольным моментом амидной группы ($\mu = 3.7 \text{ Д}$) [16]. Это объясняется влиянием растворителя (диоксана) на величину дипольного момента вследствие образования устойчивого комплекса с водородной связью между молекулами растворителя и растворенного вещества. Однако указанное обстоятельство не влияет на оценку взаимной корреляции отдельных фрагментов в изолированной полимерной цепи g . Ранее [17] было показано, что при наличии сильного межмолекулярного взаимодействия (типа водородной связи) между мономерными звенями и растворителем, внутримолекулярная корреляция полярных групп в полимере может быть определена путем сопоставления дипольных моментов полимера и мономера в том же растворителе. В таблице приведено значение корреляционного параметра ($g \sim 1.6-1.7$) для полисиларилена с амидароматическим фрагментом. Значение g для данного полимера отличается от $g \sim 0.9$ для полисиларилена с эфирароматическими фрагментами. Это свидетельствует о том, что характер взаимной корреляции полярных групп в полиэфирах принципиально отличается от такового в полиамидах.

Как указывалось выше, близость значений g к единице в полиэфирах свидетельствует о том, что на уровне изолированной макромолекулы отсутствует какая-либо специфическая корреляция в расположении эфирароматических фрагментов. В то же время значения $g > 1$ в полисилариленах с

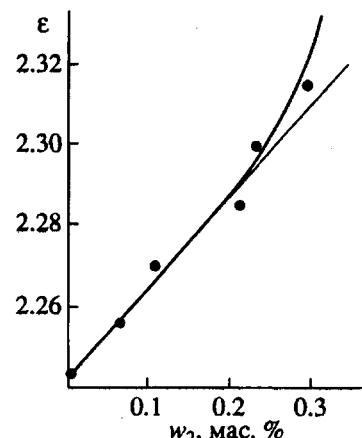


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации низкомолекулярного аналога амидароматического фрагмента полисиларилена в растворах в диоксане.

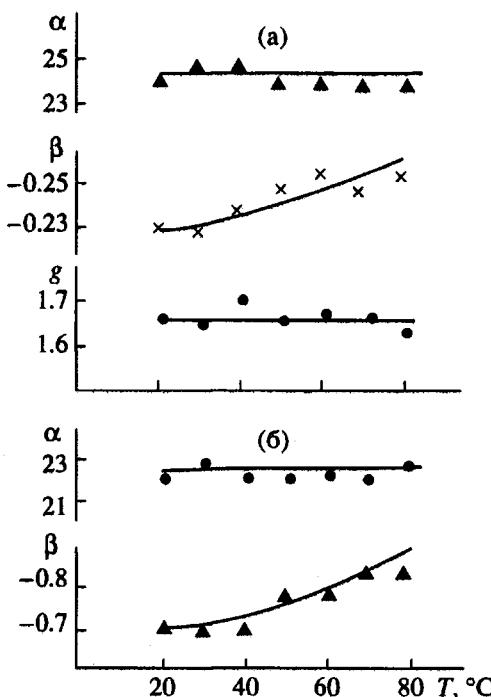


Рис. 3. Температурные зависимости инкрементов диэлектрической проницаемости α и удельного объема β , а также корреляционного параметра g для растворов в диоксане полисиларилена с амидароматическим фрагментом (а) и низкомолекулярного аналога такого фрагмента (б).

амидароматическим фрагментом указывают на корреляцию в ориентации полярных групп внутри макромолекулярного клубка. Значение $g > 1$ наблюдалось в низкомолекулярных алкиламидах [16] и в гребнеобразных полимерах с амидными группами в боковых цепях [14, 15] и было связано с наличием внутримолекулярных водородных

связей. Это указывает на то, что специфическая корреляция полярных групп в полисилариленах с амидароматическими фрагментами также обусловлена наличием внутримолекулярных водородных связей. По данным работы [18] значение $g = 1.5$ в алкиламидах соответствует образованию димеров. Увеличение g до 2 отражает наличие коротких последовательностей в ассоциатах с водородными связями. Поэтому можно считать, что $g = 1.6\text{--}1.7$ в полисиларилене с амидароматическими фрагментами указывает на существование в макромолекулярном клубке в основном димерных ассоциатов.

Таким образом, при бесконечном разбавлении в изолированной макромолекуле полисиларилена с амидароматическим фрагментом реализуются отдельные внутримолекулярные водородные связи. Увеличение концентрации полимера в растворе (до 2 мас. % и выше) приводит наряду с этим к образованию межмолекулярных ассоциатов, что было показано при изучении диэлектрической релаксации в растворах полимера [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Малиновская В.П., Жуков С.В., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1387.
2. Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Малиновская В.П., Жуков С.В., Степанова Т.П., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 12.
3. Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Малиновская В.П., Жуков С.В., Пуркина А.В., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7.
4. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
5. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
6. Флори П. Статистическая механика цепных макромолекул. М.: Мир, 1971.
7. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Андреева Л.Н., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Eur. Polym. J. 1986. V. 22. № 7. P. 543.
8. Степанова Т.П., Меркульева А.А., Зуев В.В., Бурштейн Л.Л., Бирштейн Т.М., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 34. № 10. С. 31.
9. Скороходов С.С., Асиновская Д.Н., Григорьев А.И., Волков А.Я., Лукасов С.В., Савенков А.Д., Жуков С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 237.
10. Zhukov S.V., Burshtein L.L., Malinovskaya V.P., Asinovskaya D.N., Skorokhodov S.S. // Abstrs. PAT'95. Pisa, 1995.
11. Cumper C.W.N., Melnikoff A., Vogel I. // J. Chem. Soc. A. 1966. № 3. P. 246.
12. Гундарев А.А., Наметкин Н.С., Топчиев А.В. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 121. № 6. С. 1031.
13. Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Пуркина А.В. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 6. С. 1493.
14. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Моисеенко В.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 7. С. 550.
15. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 628.
16. Meighan M., Cole R.H. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 503.
17. Михайлов Г.П., Бурштейн Л.Л. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 7. С. 1214.
18. Bass S.J., Nathan W.I., Meighan R.M., Cole R.M. // J. Chem. Phys. 1964. V. 68. № 3. P. 509.

Dipole Moments of Polysilarylenes with Aromatic Ester and Amide Fragments

L. L. Burshtein, T. I. Borisova, V. P. Malinovskaya, A. Yu. Osadchev, and S. S. Skorokhodov

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—Dipole moments of polysilarylenes with aromatic ester and amide fragments and dipole moments of the molecular analogs of these fragments were measured. Correlation factors for polar groups in macromolecular coils were calculated. It was shown that no specific interaction between aromatic ester fragments takes place in polysilarylenes. In contrast, intramolecular H-bonds are formed in some of the polysilarylene macromolecules with aromatic amide fragments; this bonding leads to some correlation between the polar fragments.