

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА СОПОЛИМЕРА МАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА СО СТИРОЛОМ ОТ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА И ТЕМПЕРАТУРЫ

А. Н. МАМЯН и А. М. БАБЕРЦЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VI 1971

Методом дипольных моментов изучено влияние содержания полярной составляющей в сополимере масляного альдегида (МА) со стиролом (СТ) и температуры на внутримолекулярное взаимодействие. Показано, что увеличение содержания полярной составляющей в сополимере при постоянной температуре приводит к уменьшению эффективного дипольного момента ($\mu_{эф}$) мономерного звена МА в сополимере, что свидетельствует о более эффективном внутримолекулярном взаимодействии. Повышение температуры при данном составе сополимера приводит к увеличению $\mu_{эф}$ мономерного звена МА, что свидетельствует об ослаблении с ростом температуры внутримолекулярных взаимодействий за счет увеличения кинетической энергии полярных звеньев, приводящего к их большей подвижности.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 10

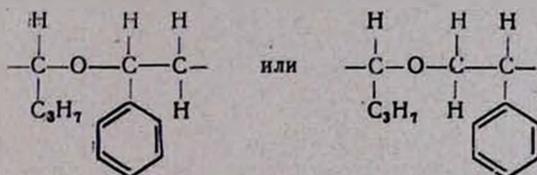
Значение $\mu_{эф}$ мономерного полярного звена макромолекулы должно быть функцией корреляции полярных групп в цепи, т. е. должно зависеть от микроструктуры цепи.

В случае сополимера следует ожидать, что микроструктура цепи, наряду с другими факторами, должна быть обусловлена и ее составом в смысле количественного соотношения полярной и неполярной составляющих в ней. Она также должна зависеть при данной неполярной составляющей от химической природы полярной составляющей и наоборот. Температурный ход физических параметров макромолекул свидетельствует о зависимости различных микросостояний цепи (средних равновесных углов внутреннего вращения) от температуры.

Одним из методов изучения влияния этих факторов на микроструктуру цепи сополимера является изучение влияния их на $\mu_{эф}$ мономерного полярного звена в цепи. В этом аспекте проведена работа Михайлова с сотрудниками [1]. Показано, что увеличение доли полярной составляющей в сополимере метилметакрилата (ММК) со стиролом (СТ) приводит к уменьшению $\mu_{эф}$ мономерного звена ММК, и что величина последнего при данной полярной составляющей зависит от строения неполярного звена в сополимере. Исследование зависимости $\mu_{эф}$ мономерного звена бензальдегида (БА) в сополимере БА со СТ от доли полярной составляющей показало [2], что дипольный момент мономерного звена БА также падает с ростом доли полярной составляющей в цепи. Борисовой и сотрудниками [3] показано, что $\mu_{эф}$ мономерного звена полибутилметакрилата зависит от стереорегулярности цепи. Согласно [4], $\mu_{эф}$ мономерного звена полиметилметакрилата зависит от температуры, и характер зависимости обусловлен стереорегулярностью цепи. Михайлов и Краснер [5] показали, что при изменении содержания полярного компонента в эластичном состоянии фактор корреляции (ρ) сополимера СТ с метилвинилкетонем (МВК) во всем интервале концентраций меньше, чем

для сополимера СТ с метакрилатом. Он растет для обеих сополимеров с уменьшением содержания полярной составляющей, причем для первого сополимера функция линейна, а для второго она линейна до некоторого содержания, а затем начинается более быстрый рост, и в результате при 20% вес. долей для второго сополимера близок к единице, тогда как для первого значительно отличается от единицы. Этот факт указывает на то, что в сополимере СТ с сильно полярным компонентом молекулярное взаимодействие остается большим даже при условии, когда почти все полярные звенья разделены неполярными.

Целью данного исследования является изучение влияния состава и температуры на $\mu_{эф}$ мономерного звена масляного альдегида (МА) в сополимере СТ—МА, т. е. изучение методом дипольных моментов влияния указанных факторов на микроструктуру цепи. Спецификой данного сополимера, подобно сополимеру БА—СТ, является наличие полярного звена в основной цепи в отличие от рассмотренных в отмеченных работах микроцепей, в которых полярное звено находится в привесках. Структурная формула мономерного звена его такова:



В случае сополимера, поскольку включение звеньев неполярной составляющей в цепь несколько ослабляет взаимовлияние полярных звеньев, расчет удельной поляризации растворенного сополимера в бесконечно разбавленном растворе ($P_{3\infty} = P_{\text{кон}}$) ведется по уравнению Хальверштадта и Комлера [6]:

$$P_{\text{кон}} = P_{3\infty} = \frac{3\alpha \cdot v_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} + (v_1 + \beta) \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2}, \quad (1)$$

где ϵ_1 и v_1 — соответственно диэлектрическая проницаемость и удельный объем растворителя, $\alpha = \frac{d\epsilon_{1,2}}{d\omega_2}$ и $\beta = \frac{dv_{1,2}}{d\omega_2}$, $\epsilon_{1,2}$ и $v_{1,2}$ — соответственно диэлектрическая проницаемость и удельный объем раствора; ω_2 — весовая доля сополимера в бензольном растворе.

С целью изучения влияния доли полярной составляющей в сополимере на $\mu_{эф}$ мономерного звена изучены сополимеры МА—СТ, мольная доля МА (N_2) в которых $N_2 = 0,17, 0,20, 0,23$ и $0,45$.

Сополимеры указанных составов синтезированы Дургарявом с сотрудниками [7] и с целью очистки дополнительно растворялись в бензоле и переосаждались метанолом, затем в вакууме высушивались до постоянного веса при 50° .

Из каждого сополимера указанных составов готовились бензольные растворы различных концентраций сополимера и методом измерения емкостей мостом типа ИИЕВ-1 определялись диэлектрические проницаемости этих растворов. Одновременно для приготовленных рас-

творов пикнометрически определялись плотности (с точностью до $\pm 0,0001 \text{ г/см}^3$) и рассчитывались удельные объемы.

С целью одновременного изучения температурной зависимости $\mu_{\text{ф}}$ мономерного полярного звена для каждого из приготовленных растворов измерялись емкость и плотность при четырех различных постоянных температурах: 15, 25, 40, 60°.

Экспериментальные данные сведены в табл. 1.

Таблица 1

N_2	P ω_2	15°		25°		40°		60°	
		$\epsilon_{1,2}$	$\nu_{1,2}$	$\epsilon_{1,2}$	$\nu_{1,2}$	$\epsilon_{1,2}$	$\nu_{1,2}$	$\epsilon_{1,2}$	$\nu_{1,2}$
0,17	0,0022	2,338	1,1308	2,318	1,1445	2,287	1,1658	2,269	1,1954
	0,0040	2,341	1,1306	2,320	1,1443	2,291	1,1653	2,272	1,1949
	0,0069	2,345	1,1300	2,322	1,1437	2,295	1,1648	2,280	1,1942
	0,0103	2,351	1,1295	2,329	1,1430	2,302	1,1641	2,289	1,1935
0,20	0,0015	2,298	1,1310	2,275	1,1447	2,245	1,1657	2,212	1,1955
	0,0018	2,299	1,1309	2,278	1,1446	2,249	1,1656	2,214	1,1954
	0,0059	2,304	1,1301	2,281	1,1438	2,251	1,1648	2,220	1,1944
	0,0084	2,306	1,1296	2,283	1,1433	2,260	1,1643	2,229	1,1939
0,23	0,0017	2,351	1,1311	2,329	1,1448	2,301	1,1660	2,270	1,1957
	0,0037	2,356	1,1307	2,330	1,1445	2,304	1,1657	2,275	1,1951
	0,0069	2,358	1,1301	2,334	1,1438	2,306	1,1649	2,280	1,1943
	0,0016	2,363	1,1294	2,341	1,1432	2,314	1,1640	2,286	1,1933
0,45	0,0029	2,292	1,1308	2,274	1,1445	2,247	1,1656	2,209	1,1952
	0,0036	2,293	1,1306	2,275	1,1442	2,248	1,1655	2,210	1,1951
	0,0063	2,302	1,1302	2,282	1,1438	2,249	1,1649	2,217	1,1946
	0,0092	2,304	1,1296	2,283	1,1432	2,258	1,1643	2,220	1,1938

Для каждого данного состава сополимера при указанных четырех температурах по данным табл. 1 строились графики функций $\epsilon_{1,2} = f(\omega_2)$ и $\nu_{1,2} = f(\omega_2)$. Согласно графикам, означенные функции линейны, что является предпосылкой применимости уравнения Хальверштадта — Комлера.

Из полученных графиков для каждого сополимера данного состава и при заданной температуре графически определялись α , β , ν_1 и ϵ_1 . Полученные значения ϵ_1 и ν_1 при различных температурах хорошо совпадают с табличными значениями этих величин [8, 9], что свидетельствует о правильном ведении эксперимента.

Имея для данного состава сополимера значения α , β , ϵ_1 и ν_1 при указанных температурах, по уравнению (1) вычисляли удельную поляризацию этого сополимера при заданных температурах из бесконечно разбавленных растворов.

Рассматривая сополимер как двухкомпонентную систему [1], имеем:

$$P_{\text{соп}} = (1 - W_2) P_1 + W_2 P_2. \quad (2)$$

Индексы 1 и 2 относятся соответственно к неполярной и полярной составляющим сополимера. W_2 — весовая доля МА в сополимере.

Следовательно, удельная поляризация МА ($P_{МА}$) для сополимера данного состава и при данной температуре будет:

$$P_{МА} = P_2 = \frac{P_{\text{соп}} - P_{\text{пст}}}{W_2} + P_{\text{пст}} \quad (3)$$

Удельная поляризация полистирола ($P_{\text{пст}}$) принималась равной $0,3415 \text{ см}^3$ [1,10]. $\mu_{\text{эф}}$ на мономерное звено МА для данного состава сополимера и при данной температуре рассчитывался по формуле:

$$\mu_{\text{эф}} = 0,0128 [(P_{МА} M_{МА} - R_{МА}) T]^{1/2}, \quad (4)$$

где $M_{МА}$ — молекулярный вес мономерного звена МА, $R_{МА}$ — рефракция мономерного звена МА, рассчитанная согласно свойству аддитивности по рефракции связей $R_{МА} = 20,254 \text{ см}^3$.

Значения α , β , ϵ_1 и ν_1 , полученные на основе графиков, построенных по данным табл. 1, значения удельной поляризации сополимера данного состава и при данной температуре, удельные поляризации мономерного звена МА и $\mu_{\text{эф}}$ на мономерное звено, рассчитанные по уравнениям (1), (3) и (4), приведены в табл. 2.

Таблица 2

N_2	W_2	$t, ^\circ\text{C}$	α	β	ϵ_1	ν_1	$P_{\text{соп}}, \text{см}^3$	$P_{МА}, \text{см}^3$	$\mu_{\text{эф}}, D$
0,17	0,12	15	1,46	0,16	2,294	1,1312	0,5613	2,1732	2,54
		25	1,72	0,17	2,274	1,1449	0,6079	2,5615	2,82
		40	2,02	0,20	2,243	1,1662	0,6755	3,1248	3,24
		60	2,37	0,23	2,206	1,1959	0,7575	3,8081	3,72
0,20	0,15	15	1,27	0,18	2,296	1,1312	0,5205	1,5348	2,06
		25	1,52	0,19	2,274	1,1450	0,5606	1,8022	2,30
		40	1,82	0,22	2,243	1,1662	0,6304	2,2675	2,71
		60	2,19	0,25	2,210	1,1958	0,7150	2,8315	3,17
0,23	0,17	15	1,18	0,19	2,294	1,1314	0,5009	1,2791	1,84
		25	1,39	0,21	2,274	1,1453	0,5397	1,5074	2,08
		40	1,70	0,23	2,243	1,1665	0,6047	1,8897	2,44
		60	2,11	0,26	2,206	1,1961	0,6963	2,4286	2,91
0,45	0,36	15	1,06	0,23	2,292	1,1314	0,4666	0,6890	1,18
		25	1,25	0,24	2,273	1,1449	0,5047	0,7948	1,34
		40	1,55	0,26	2,243	1,1664	0,5668	0,9673	1,59
		60	2,00	0,29	2,203	1,1963	0,6557	1,2420	1,94

Графики зависимости $\mu_{\text{эф}}$ от состава сополимера при указанных температурах по данным табл. 2 приведены на рис. 1.

При рассмотренных температурах с ростом содержания полярной составляющей в сополимере наблюдается падение $\mu_{\text{эф}}$, что свидетельствует об интенсификации внутримолекулярных взаимодействий, причем с повышением постоянных температур спад $\mu_{\text{эф}}$, вызванный изме-

нением состава сополимера в тех же пределах, интенсифицируется. Так, при $t = 60^\circ = \text{const}$

$$-\Delta\mu_{\text{эф}} = (\mu_{\text{эф}})_{N_2=0,17} - (\mu_{\text{эф}})_{N_2=0,15} = 1,78 D,$$

и при $t = 15^\circ = \text{const}$ $-\Delta\mu_{\text{эф}} = 0,57 D$

при том же $\Delta N_2 = 0,28$. Наблюдаемый эффект может быть вызван тем, что повышение температуры интенсифицирует крутильные колебания полимерных звеньев вокруг единичных связей, в результате чего сокращается длина сегмента цепи и гибкость цепи растет. Макромолекула, по мере роста температуры, становится все более свернутой формы, что приводит к возрастанию возможности внутримолекулярной компенсации дипольных моментов и к усилению внутримолекулярных взаимодействий; поэтому с повышением температуры спад $\mu_{\text{эф}}$ в связи с возрастанием N_2 интенсифицируется. Кроме отмеченного, повышение температуры интенсифицирует дезориентирующее тепловое движение.

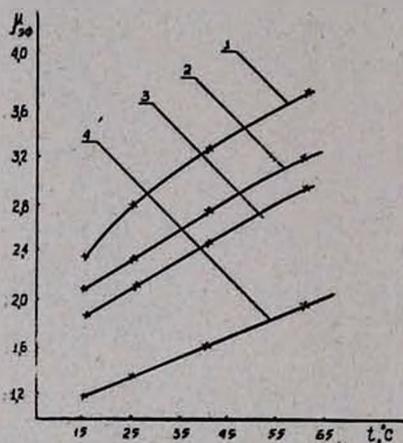


Рис. 1. Зависимость $\mu_{\text{эф}}$ от состава сополимера МА—СТ при различных постоянных температурах. 1—15; 2—25; 3—40; 4—60°.

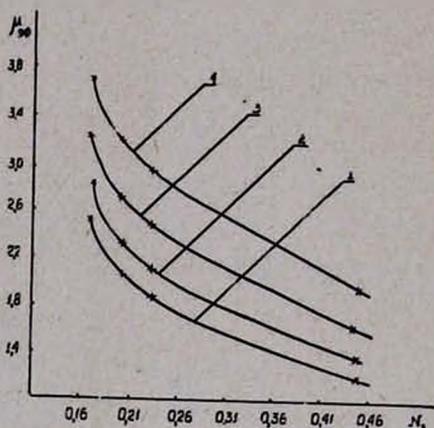


Рис. 2. Зависимость $\mu_{\text{эф}}$ от температуры для сополимера МА—СТ при различных составах. 1—0,17; 2—0,20; 3—0,23; 4—0,45.

График зависимости $\mu_{\text{эф}}$ от температуры при данных постоянных составах сополимера по данным табл. 2 приведен на рис. 2. Согласно рис. 2 повышение температуры при постоянных составах сополимера приводит к возрастанию дипольных моментов, уменьшению времени релаксации и энергии активации дипольно-сегментальных ориентационных процессов, что может обуславливать наблюдаемый эффект. Сопоставление кривых рис. 2 приводит к заключению, что рост $\mu_{\text{эф}}$ с повышением температуры выражается слабее при больших содержаниях МА. Так $\Delta\mu = 1,18 D$ при $N_2 = 0,17 = \text{const}$ и $\Delta\mu = 0,76 D$ при $N_2 = 0,45 = \text{const}$, вследствие того же $\Delta t = 45^\circ$. Отмеченный эффект может быть следствием изменения формы макромолекулы с повышением

температуры в сторону большей свернутости. Сворачиваемость макромолекулы с большим содержанием полярных групп приведет к большей интенсификации внутримолекулярных взаимодействий, чем сворачиваемость в случае макромолекул с малым содержанием полярных групп; поэтому рост $\mu_{эф}$ с повышением температуры замедляется по мере обогащения сополимера полярной составляющей.

ԿԱՐԱԴԱԼԻԴԵԶԻԿ—ՍՏԻՐՈԼ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԷՖԵԿՏԻՎ ԴԻՊՈԼ
ՄՈՄԵՆՏԻ ԿԱՆՈՒՄԸ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԻՑ ԵՎ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻՑ

Ա. Ն. ՄԱՄՅԱՆ Լ Ա. Մ. ԲԱԲԵՐՏՅԱՆ

Տվյալ բաղադրության համատեղ պոլիմերի բենզոլային լուծույթների դիէլեկտրական թափանցելիության և խտության որոշման միջոցով ըստ Հալվերշտատի և Կամլերի բանաձևի հաշված է $P_{2-} = P_{1-}$ չորս տարբեր ջերմաստիճաններում՝ 15, 25, 40 և 60°: Այնուհետև այդ արժեքի համաձայն որոշված է $\mu_{էֆ}$ ար ԿԱ մոնոմեր օղակի:

Այդ եղանակով ուսումնասիրված են չորս տարբեր բաղադրության $N_2 = 0,17, 0,20, 0,23$ և $0,45$ համատեղ պոլիմերներ: N_2 -ը համատեղ պոլիմերներում ԿԱ մոլային բաժինն է:

Պարզված է, որ ուսումնասիրված բոլոր հաստատուն ջերմաստիճաններում $\mu_{էֆ}$ նվազում է բենոային բաղադրիչների պարունակությունն աճելու դեպքում և հաստատուն բաղադրություն ունեցող ուսումնասիրված բոլոր համատեղ պոլիմերների $\mu_{էֆ}$ աճում է ջերմաստիճանի աճի հետ: Ստացված արդյունքները բացատրվում են ներմոլեկուլային փոխազդեցությունների էներգիայի փոփոխությամբ:

THE INFLUENCES OF THE STRUCTURE OF ALDEHYDE—STYRENE
COPOLYMER AND OF TEMPERATURE ON THE EFFECTIVE
DIPOLE MOMENT

A. N. MAMIAN and A. M. BABERTSIAN

It has been shown that at constant temperature on increase in the content of polar components brings about a decrease of effective dipole moment of aldehyde-styrene copolymers while a decrease occurs due to a rise of temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомол. соед., 9 В, 162 (1967).
2. А. Н. Мамян, Л. А. Баберцян, Арм. хим. ж., 23, 324 (1970).
3. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомол. соед., 4, 1979 (1962).

4. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бүршгейн, Т. П. Андреева, Высокомол. соед., 9, 2693, 2709 (1967).
5. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомол. соед., 5, 1091 (1963).
6. J. F. Halverstadt, W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., 64, 288 (1954).
7. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, Арм. хим. ж., 23, 1057 (1970).
8. W. Dornie, P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., 52, 3547 (1930).
9. Справочник химика, 1, 553 (1962).
10. Shima, Kottra, Makromol. Chem., 64, 172 (1963).