

УДК 541.572.6+678.13+538.141+668.741.52

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА СОПОЛИМЕРА

А. Н. МАМЯН, А. М. БАБЕРЦЯН и Е. М. КЕГЕЯН

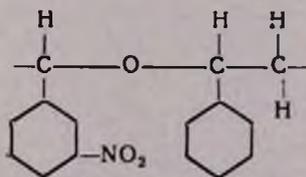
Ереванский государственный университет

Поступило 4 VII 1972

Методом дипольных моментов изучено внутримолекулярное взаимодействие в цепи сополимера, содержащей полярные звенья как в основной цепи, так и в привесках. Обнаружено, что при постоянной температуре увеличение содержания полярной составляющей при малых значениях последней приводит к возрастанию, а дальнейший рост — к спаду эффективного дипольного момента на мономерное звено полярной составляющей ($\mu_{эф}$). Указанная зависимость изучена при различных температурах. Обнаружено, что с повышением температуры рост $\mu_{эф}$ с увеличением содержания полярной составляющей в сополимере замедляется, а спад его интенсифицируется, и что при высоких температурах наблюдается только спад. Изучено также влияние температуры на $\mu_{эф}$ сополимера данного состава. Обнаружено, что рост температуры приводит к росту $\mu_{эф}$ сополимеров с малым содержанием полярной составляющей и к спаду его для сополимеров с относительно большим содержанием последней. Полученные результаты рассматриваются как следствие специфичного влияния состава и температуры на конформацию макромолекулы.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Метод эффективных дипольных моментов является одним из тонких для изучения конформации макромолекул, которым изучены многие полимеры [1—3] и сополимеры [4—7], содержащие полярные звенья лишь в привесках. Этим методом изучены сополимеры: стирол-бензальдегид [8] и стирол-масляный альдегид [9]. Эти сополимеры содержат полярные звенья в основной цепи макромолекулы и поэтому в них более резко выражены закономерности. Сополимер, содержащий полярные звенья одновременно в основной цепи и в привесках, должен быть особенно интересным объектом исследования в указанном аспекте. В данной работе исследован сополимер такого типа — *m*-нитробензальдегид-стирол. Структурная формула мономерного звена его такова:



Методом эффективных дипольных моментов изучено влияние температуры и состава сополимера на внутримолекулярные взаимодействия в данном сополимере*. Для расчета удельной поляризации сополимера в бесконечно разбавленном растворе [$P_c = P_{2-}$] мы применили уравнение Хальверштадта-Кумлера [11].

Экспериментальная часть

Сополимеры очищали растворением в бензоле и осаждали метанолом, затем доводили до постоянного веса в вакууме при 60°. Изучены сополимеры, мольная доля бензальдегида в которых (N_2) составляла 0,07, 0,096, 0,17 и 0,23.

Из каждого сополимера данного состава приготовлено 6 разбавленных бензольных растворов, измерены диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{1,2}$) каждого из них и удельный объем ($v_{1,2}$) при 15, 20, 25, 32, 40, 47, 53, 60° [9]. На основе полученных экспериментальных данных для каждой из указанных температур построены графики линейных зависимостей $\epsilon_{1,2} = \varphi(\omega_2)$ и $v_{1,2} = f(\omega_2)$, где ω_2 — весовая доля сополимера в растворе.

Графически определены $\alpha = \frac{d\epsilon_{1,2}}{d\omega_2}$ и $\beta = \frac{dv_{1,2}}{d\omega_2}$, ϵ_1 — диэлектрическая проницаемость и v_1 — удельный объем бензола при указанных температурах. Экспериментальные данные приведены в таблице.

Расчет $P_c = P_{2-}$ по уравнению Хальверштадта-Кумлера и удельной полимеризации полярной составляющей сополимера ($P_{\text{м-НБЛ}}$), в данном случае *m*-нитробензальдегида, и далее дипольного момента на мономерное звено полярной составляющей дан в работе [9]. Результаты расчетов $\mu_{\text{эф}}$ приведены на рис. 1, 2 и 3.

Обсуждение результатов

Полученные закономерности являются результатом одновременного действия двух встречных факторов на сополимер *m*-нитробензальдегидстирол: температуры, которая должна привести к росту гибкости цепи, и увеличения содержания *m*-нитробензальдегида, приводящего к возрастанию жесткости цепи. По мере роста содержания полярной составляющей в сополимере растет среднее число полярных звеньев в единице веса; в результате интенсифицируется внутримолекулярное взаимодействие, жесткость цепи возрастает и, как следствие, с ростом полярной составляющей должно наблюдаться падение эффективного дипольного момента. Подобная закономерность наблюдается нами [8,9] и другими авторами [4—7]. Однако в этих работах изучены сополимеры с содержанием полярной составляющей не ниже $N_2=0,20$. В данной же работе

* Авторы выражают благодарность А. А. Дургаряну и сотрудникам [10], синтезировавшим сополимер *m*-нитробензальдегидстирол.

изучены сополимеры с низким содержанием полярной составляющей от 0,07 и до 0,23. И в этом случае, согласно рис. 1 и 2, при низких температурах (до 47°) наблюдается возрастание эффективного дипольного момента на мономерное звено с ростом содержания полярной составляющей до некоторого экстремума; дальнейший его рост приводит к падению дипольного момента.

Таблица

Мольная доля бензальдегида, N ₂	Весовая доля сополимера, ω ₂	t, °C	ε ₁	ν ₁	α	β
0,07	0,099	15	2,2826	1,1307	0,94	0,203
		20	2,2780	1,1382	1,12	0,244
		25	2,2680	1,1450	1,21	0,257
		32	2,2536	1,1550	1,30	0,273
		40	2,2374	1,1665	1,46	0,295
		47	2,2233	1,1765	1,60	0,299
		53	2,2112	1,1851	1,70	0,302
		60	2,1972	1,1949	1,80	0,310
0,096	0,1336	15	2,2890	1,1308	1,20	0,216
		20	2,2884	1,1380	1,43	0,257
		25	2,2681	1,1452	1,55	0,278
		32	2,2535	1,1551	1,67	0,300
		40	2,2367	1,1665	2,00	0,316
		47	2,2225	1,1767	2,18	0,345
		53	2,2098	1,1848	2,25	0,370
		60	2,1967	1,1951	2,32	0,382
0,17	0,2292	15	2,2900	1,1303	3,40	0,263
		20	2,2795	1,1377	3,36	0,279
		25	2,2696	1,1448	3,31	0,310
		32	2,2570	1,1550	3,27	0,336
		40	2,2407	1,1663	3,22	0,375
		47	2,2264	1,1766	3,16	0,408
		53	2,2157	1,1855	3,12	0,464
		60	2,2000	1,1958	3,05	0,490
0,23	0,3023	15	2,2930	1,1304	3,94	0,301
		20	2,2832	1,1377	3,80	0,318
		25	2,2730	1,1449	3,70	0,333
		32	2,2594	1,1552	3,46	0,360
		40	2,2434	1,1668	3,33	0,397
		47	2,2290	1,1770	3,21	0,440
		53	2,2170	1,1858	3,11	0,512

Наблюдаемый ход зависимости эффективного дипольного момента от содержания полярной составляющей объясняется двойственным влиянием последней на удельную поляризацию. Удельная поляризация, с одной стороны, должна быть пропорциональна числу полярных звеньев в единице веса (т. к. при отсутствии полярных звеньев ориентационной поляризации не будет), а с другой стороны, увеличение числа полярных звеньев в единице веса должно приводить к увеличению жесткости цепи, т. е. к уменьшению удельной поляризации. По-видимому, при малых содержаниях *m*-нитробензальдегида увеличение мольной доли его до тех.

пор, пока абсолютная величина ее остается небольшой, еще не приводит к резкому возрастанию внутримолекулярных взаимодействий (расстояния между полярными звеньями еще велики), превалирует положительное влияние роста числа полярных звеньев в единице веса на удельную поляризацию, $\mu_{эф}$ полярного звена растет с увеличением мольной доли полярной составляющей в определенных пределах. Дальнейший рост содержания полярного компонента приводит к доминирующему влиянию увеличения жесткости цепи и, в свою очередь, к все большему ограничению ориентации диполей во внешнем электрическом поле, в результате чего дипольный момент падает. Сопоставляя зависимость $\mu_{эф}$ на мономерное звено *m*-нитробензальдегида от состава сополимера при различных температурах (рис. 1 и 2), можно заключить, что с увеличением температуры (от 15 до 47°) и мольной доли *m*-нитробензальдегида рост

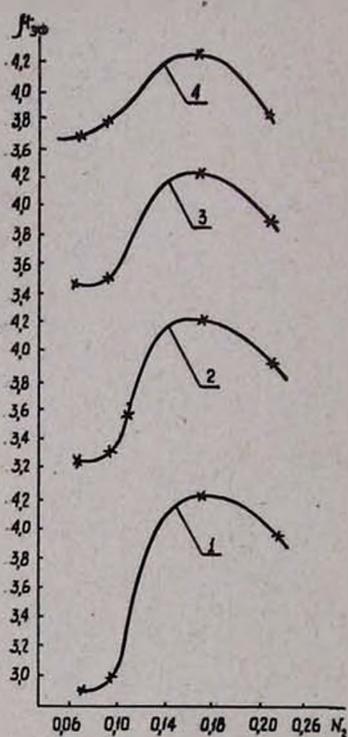


Рис. 1. Зависимость $\mu_{эф}$ сополимера СТ—М—НБА от состава при постоянных температурах от 15 до 32°.

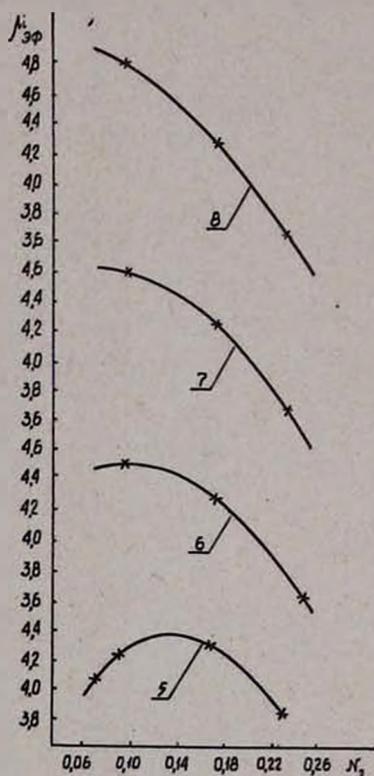


Рис. 2. Зависимость $\mu_{эф}$ сополимера СТ—М—НБА от состава при постоянных температурах от 40 до 60°.

дипольного момента замедляется, а спад интенсифицируется, и что максимум смещается в сторону малых содержаний *m*-нитробензальдегида. Замедление роста $\mu_{эф}$ с увеличением содержания полярной составляющей в сополимере в некоторых пределах и интенсификация спада при дальнейшем его росте с повышением температуры, по-видимому, объяс-

няется двояким ее влиянием на процесс ориентации диполей в макромолекулах. Повышение температуры приводит к уменьшению времени релаксации как дипольно-радикальных, так и дипольно-эластических ориентационных процессов и к уменьшению энергии активации дипольно-сегментальных ориентаций и, следовательно, к росту удельной поляризации и $\mu_{эф}$. Однако это же повышение должно привести к возрастанию амплитуды крутильных колебаний полярных звеньев вокруг единичных связей, уменьшению сегмента цепи, а это, в свою очередь, к более глобулярной свернутой форме макромолекулы и, следовательно, к усилению внутримолекулярных взаимодействий, а также к возможности внутримолекулярной компенсации полярных звеньев, затрудняющих поляризацию.

Благодаря наличию в данном сополимере массивных фенильных заместителей и сильно полярной NO_2 группы в мономерном звене *m*-нитробензальдегида переход макромолекул с повышением температуры к все более свернутым конформациям, накладываясь на эффект роста содержания полярной составляющей, приводит к замедлению роста и интенсификации спада $\mu_{эф}$ на мономерное звено, влияя на суммарный результат сильнее, чем уменьшение времени релаксации и энергии активации ориентации сегментов.

При 53 и 60° доминирующую роль играет форма макромолекулы, при этом наблюдается лишь спад $\mu_{эф}$ с ростом содержания полярной составляющей.

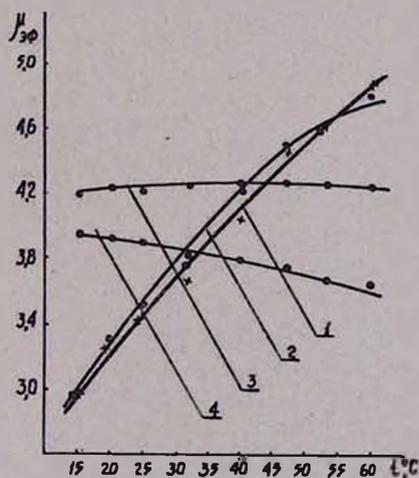


Рис. 3. Зависимость $\mu_{эф}$ сополимера СТ—М—НБА от температуры при различных постоянных составах.

Данные рис. 3 показывают, что при постоянных малых содержаниях полярной составляющей ($N_2 = 0,07; 0,096 = \text{const}$) повышение температуры (от 15 до 60°) приводит к росту $\mu_{эф}$, и в тех же пределах температуры при постоянных относительно высоких содержаниях

полярного компонента ($N = 0,17$) — к медленному росту и дальнейшему спаду $\mu_{\text{эф}}$ на мономерное звено, а при $N_2 = 0,23$ — лишь к его спаду. По-видимому, в случае постоянных малых содержаний полярного компонента ($N_2 = 0,07; 0,096 = \text{const}$), даже полярных групп NO_2 с большим дипольным моментом, внутримолекулярные взаимодействия с повышением температуры в результате большой сворачиваемости хоть и растут, но все же остаются малыми по своей значимости — превалирует положительное влияние уменьшения времени релаксации и энергии активации ориентации сегментов. В результате, повышение температуры в этих случаях приводит к росту $\mu_{\text{эф}}$ на мономерное звено. В случае же больших содержаний *m*-нитробензальдегида ($N_2 = 0,17; 0,23 = \text{const}$) рост температуры в тех же пределах, изменяя конформацию макромолекулы в сторону большей глобулярности, приводит к настолько большому возрастанию внутримолекулярных взаимодействий, что превалирует именно этот эффект, и $\mu_{\text{эф}}$ на мономерное звено при $N_2 = 0,17$ сначала медленно растет, затем падает с ростом температуры, а при $N_2 = 0,23$ наблюдается заметный спад.

Таким образом, изучение эффективных дипольных моментов дает сведения о внутримолекулярных взаимодействиях и о конформациях макромолекул. Более детальную информацию можно получить путем изучения зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь сополимера от отмеченных факторов. Изучение этих зависимостей будет объектом дальнейших исследований.

**Վ-ՆԻՏՐՈՐՈՔԵՆԶԱԼԴԵԶԻԴ-ՍՏԻՐՈՒ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԷՅԵԿՏԻՎ
ԴԻՊՈՒԼ-ՄՈՄԵՆՏԻ ԿԱԵՈՒՄԸ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԻՑ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ
ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԻՑ**

Ա. Ն. ՄԱՄՅԱՆ, Ա. Մ. ԲԱԲԵՐՑՅԱՆ Ե Ե. Մ. ՔԵԳԵՅԱՆ

Հետազոտված է Վ-նիտրոքեքենզալդեհիդ-ստիրոլ համատեղ պոլիմերի է-ֆեկտիվ դիպոլ-մոմենտի կախումը ջերմաստիճանից և համատեղ պոլիմերի բաղադրութունից: Ցույց է տրված, որ հաստատուն ջերմաստիճանում կախումը բաղադրութունից մաքսիմումով անցնող կոր է և որ ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց այդ կորի մաքսիմումը շեղվում է դեպի փոքր կոնցենտրացիաների մարզը և էֆեկտիվ դիպոլ-մոմենտի աճը թուլանում է, իսկ նվազումը դառնում է ավելի ինտենսիվ, բարձր ջերմաստիճաններում դիտվում է միայն նվազում: Հայտնաբերված է նաև, որ համատեղ-պոլիմերում պոլյար բաղադրիչի փոքր մոլային բաժինների դեպքում էֆեկտիվ դիպոլ-մոմենտն աճում է, իսկ համեմատաբար մեծ մոլային բաժինների դեպքում այն նվազում է ջերմաստիճանի աճից: 15, 20, 25, 32, 40, 47, 53 և 60°-ում հետազոտված են համատեղ պոլիմերներ, որոնցում պոլյար բաղադրիչի մոլային բաժինը եղել է $N_2 = 0,07, 0,096, 0,17$ և $0,23$:

Ստացված օրինաչափությունները մեկնաբանվում են համատեղ պոլիմերում ներմուծելույթին փոխադրեցությունների փոփոխությամբ, որն արդյունք է նշված ազդակների ազդեցության տակ մակրոմուլեկուլի կոնֆորմացիայի փոփոխության:

THE DEPENDANCE OF THE EFFECTIVE DIPOLE MOMENT OF COPOLYMERS OF STYRENE WITH *m*-NITROBENZALDEHYDE WITH RESPECT TO COMPOSITION AND TEMPERATURE

A. N. MAMIAM, A. N. BABERTZIAN and E. M. KEHEYAN

The influence of temperature on the effective dipole moment of copolymers of styrene with *m*-nitrobenzaldehyde has been studied. It has been shown that at constant temperature the dipole moment increases with increasing amount of the polar constituent and passing through maximum decreases. At low content of polar component temperature rise leads to an increase of dipole moment while a decrease is observed when the copolymer contains higher amounts of polar component.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Андреева, Высокомол. соед., 9, 2693, 2709 (1967).
2. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанов, Высокомол. соед., 13, 71 (1971).
3. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомол. соед., 4, 1479 (1962).
4. Г. П. Михайлов, Л. В. Краснер, Высокомол. соед., 5, 1091 (1963).
5. Mikiuo Shima, Akiba Kotera, Macromol. Chem., 64, 172 (1963).
6. H. Harwood, Angew. Chim., 17, 1124 (1965).
7. Т. Н. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомол. соед. 1, 563 (1959).
8. А. Н. Мамян, А. М. Баберцян, Арм. хим. ж., 23, 324, (1970).
9. А. Н. Мамян, А. М. Баберцян, Арм. хим. ж., 26, 102 (1973).
10. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Арм. хим. ж., 26, 429 (1973).
11. J. F. Halkerstadt, W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., 64, 2988 (1954).