

Ю. К. Кабаян и Л. Г. Мелконян

Исследование эффективного дипольного момента наирита П

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР Н. Г. Кочаряном 24/XI 1966)

Определение величины дипольного момента мономерного звена молекулы полимера представляет определенный интерес, так как она связана со строением макромолекулы.

В конденсированной системе существенную роль играют межмолекулярные взаимодействия. Это приводит к тому, что дипольный момент молекулы (μ) этой системы не равен дипольному моменту свободной молекулы (μ_0). Поэтому эффективный дипольный момент ($\mu_{эф.}$) конденсированной системы характеризуется как стереохимическим строением мономерного звена, так и молекулярным взаимодействием (близкодействующие и далекодействующие силы).

Межмолекулярное взаимодействие характеризуется параметром корреляции (g). Поэтому, эффективный дипольный момент, приходящийся на одно мономерное звено, может быть выражен следующим образом ⁽¹⁾:

$$\mu_{эф.} = \mu \sqrt{g}.$$

Соотношение $(\mu_{эф.}/\mu)^2 = g$ характеризует заторможенность вращения мономерных звеньев в полимере, вследствие их взаимодействия. Определение значения параметра дает возможность судить о внутримолекулярных взаимодействиях в полимере.

Эффективный дипольный момент может быть рассчитан по формуле, предложенной Г. П. Михайловым и Б. И. Сажиним ⁽²⁾:

$$\mu_{эф.} = 4,67 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{TM}{dN_A} \frac{3}{n^2 + 2} \frac{\epsilon_m^*}{\alpha} \left(2 + \frac{n^2}{\epsilon_m'^2 + \epsilon_m''^2} \right)} \quad (2)$$

где d — плотность полимера, T — абсолютная температура, M — молекулярный вес мономерного звена, N_A — число Авогадро, n — показатель преломления, α — параметр распределения времен релаксации, ϵ_m^* и ϵ_m' — максимальные значения коэффициента потерь и диэлектрической проницаемости.

Особенностью этой формулы является то, что наряду с учетом распределения времен релаксации, более точно вычислена деформационная часть поляризации (2).

Дипольный момент молекулы в конденсированной среде определяется по теории Онзагера (3):

$$\mu = \frac{n^2 + 2}{3} \frac{2\varepsilon_0 + 1}{2\varepsilon_0 + n^2} \mu_0 \quad (3)$$

где μ_0 — дипольный момент свободной молекулы; ε_0 — статическая диэлектрическая постоянная.

Известно (4), что при оценке молекулярного взаимодействия в полимерах необходимо знать значение дипольного момента изолированного мономерного звена, которое и характеризует величину μ_0 . Величина μ_0 для гидрированного мономера (транс-2 хлорбутен-2) равна 1,62 Д (5).

В данной работе рассчитаны эффективные дипольные моменты хлоропреновых каучуков, полученных при различных температурах (+20, +40 и +55°C). Используемые температурно-частотные зависимости коэффициента потерь ε'' и диэлектрической проницаемости ε' взяты из нашей работы (6).

В таблице 1 приведены результаты вычисления $\mu_{эф}$ и g для трех хлоропреновых каучуков.

Из таблицы 1 видно, что снижение температуры эмульсионной полимеризации хлоропрена приводит не только к снижению коэффициента потерь ε''_m и диэлектрической проницаемости ε'_m , но и эффективного дипольного момента и параметра корреляции (g).

Таблица 1

Поли-хлоро-прен	ε'_m	ε''_m	$\mu_{эф}$	g
П+20	0,67	0,36	5,7	0,42
П+40	0,80	0,38	6,1	0,47
П+55	1,30	0,45	8,2	0,60

Во всех рассмотренных образцах хлоропренового каучука имеет место заторможенность смещения звеньев в макромолекуле вследствие чего эффективный дипольный момент отличается от дипольного момента свободной молекулы, а параметр корреляции меньше единицы ($g < 1$).

Сопоставление эффективных дипольных моментов хлоропреновых каучуков, полученных при различных температурах показывает, что понижение температуры полимеризации приводит к увеличению внутримолекулярных взаимодействий. Величина параметра корреляции уменьшается с 0,6 до 0,42 при понижении температуры полимеризации хлоропрена от +55 до +20°C. Это в свою очередь подтверждает результаты (6, 7) о том, что с понижением температуры полимеризации увеличивается количество 1,4 транс конфигурации звеньев и соответственно повышается регулярность макроцепи полихлоропрена.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Նախորտ II-ի էֆեկտիվ դիպոլային մոմենտի ուսումնասիրությունը

Այս աշխատանքում ուսումնասիրված են տարբեր ջերմաստիճանում (+20, +40, +55°C) ստացված քլորոպրենային կաուչուկների էֆեկտիվ դիպոլային մոմենտները:

Պոլիքլորոպրենների կոնդենսացված վիճակում էֆեկտիվ դիպոլային մոմենտի հաշվման համար օգտագործված է Գ. Պ. Միխայլովի և Բ. Ի. Սամինի կողմից առաջարկված բանաձևը:

Հետազոտված կաուչուկներում ներքին մոլեկուլյար փոխազդեցությունը բերում է սյուլայն օղակների որոշ օրենտացման, որի հետևանքով էֆեկտիվ դիպոլ մոմենտը փոքրանում է, իսկ կորելյացիայի պարամետրը 1-ից փոքր է:

Քլորոպրենի պոլիմերիզացիայի ջերմաստիճանի իջեցումը +55 -ից +20°C բերում է էֆեկտիվ դիպոլ մոմենտի և կորելյացիայի պարամետրի փոքրացման:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Վ Ա Ն ՈՒ Ք Յ ՈՒ Ն

¹ Ж. Г. Кургвуд, J. Chem. Phys. 7, 911 (1939). ² Г. П. Михайлов и Б. И. Са-
жик, ЖТФ, 25, 1696 (1955). ³ Л. Онзагер, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1486 (1936)
⁴ Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, ЖТФ, 29, 192 (1959); К. З. Фаттахов, ЖТФ
(24), 1401 (1954). ⁵ Ю. К. Кабалян, Л. Г. Мелконян, «Известия АН АрмССР», Физика
(в печати). ⁶ Ю. К. Кабалян, Р. В. Багдасарян и Л. Г. Мелконян, Армянский Хи-
мический Журнал, 19, № 12, (1966). ⁷ Ж. Т. Маинард, В. Е. Мошель, J. Pol. Sci., 13,
251 (1954).