

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
ПЕРЕВОДА ИХ В КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ**

C. A. Гликман, Е. П. Корчагина, Л. Л. Севынин

В одной из первых наших работ, посвященных структуре растворов полимеров [1], было отмечено, что любой достаточно разбавленный истинный раствор нитроцеллюлозы при быстром смешении с избытком нерастворителя образует не гель, а коллоидную суспензию и что между степенью дисперсности золя и степенью ассоциации цепных молекул полимера в исходном растворе существует параллелизм. Дальнейшие исследования [2—6] показали, что здесь имеет место не просто аналогия, но что характер возникающих полимерных структур при введении нерастворителя дает представление о характере структуры исходного раствора.

В этих работах раствор полимера рассматривается как термодинамически устойчивая система, в которой ассоциаты, образованные молекулами разных степеней полимеризации, но по преимуществу высших, находятся в динамическом равновесии с истинным раствором тех же гомологов, в котором преобладают молекулы низшей степени полимеризации [4].

Средний размер ассоциатов зависит от концентрации раствора, а для ряда полимергомологов (фракций) также от их молекулярного веса. При предельном же разбавлении раствор содержит только единичные молекулы, ассоциация которых практически не оказывает влияния на свойства раствора.

Некоторые соображения были высказаны и относительно факторов, определяющих устойчивость золей полимеров. В частности, было установлено [3], что при постепенном изменении состава раствора в некоторой узкой области изменения концентрации нерастворителя происходит одновременно резкое падение вязкости и скачкообразное возрастание ζ -потенциала возникающих коллоидных частиц до предела по порядку величины соответствующего ζ -потенциалу частиц золей низкомолекулярных веществ. Этот ζ -потенциал обязан своим происхождением адсорбции частицами золя ионов низкомолекулярных примесей.

Устойчивость золей может быть достигнута и иным путем. В частности, защитой частиц золя от агрегации может служить адсорбция ими поверхностноактивных веществ дифильного типа, например фенолов, мыл [6]. В этом случае, так же как и при возникновении ζ -потенциала, не только образовавшиеся золи оказываются защищенными от агрегации, но и их возникновение не сопровождается коагуляцией. Об этом свидетельствует предельно высокая степень дисперсности золей, получаемых из сильно разбавленных исходных растворов, не зависящая от их концентрации [4].

Зубов, Журкина и Каргин, получавшие золи некоторых полимеров путем охлаждения их растворов или введения различных добавок (серы, галоидов, нерастворителей) [7], также пришли к выводу, что частицы золей, полученных из очень разбавленных растворов, представляют собой отдельные молекулы, свернутые благодаря внутримолекулярным связям в глобулы. Такие глобулы Каргин и Бакеев [8] наблюдали непосредственно под электронным микроскопом в растворах полиакриловой кислоты, тогда как в растворах ее солей вместо глобул наблюдались агрегаты развернутых (вследствие электростатического отталкивания) молекул, имеющие характер «пачек».

Однако прямые электронно-микроскопические наблюдения в настоящее время еще не получили широкого применения для изучения структуры растворов полимеров. Поэтому использование хотя бы для приближенной характеристики структуры растворов полимеров метода перевода их в коллоидные системы не потеряло своего значения. Ниже мы приводим некоторые новые экспериментальные данные, полученные в этой области.

Для получения золей мы пользовались описанным в предыдущих работах [4] методом быстрого смешения раствора полимера с избытком нерастворителя.

Степень дисперсности золей характеризовалась по относительной интенсивности светорассеяния [6]. Как отмечалось ранее [6], далеко не для

всех систем удается найти условия получения устойчивых золей. Разная степень устойчивости в некоторых случаях наблюдается даже для образцов одного и того же полимера в той же среде: растворитель — нерастворитель.

В этом отношении интересный (заслуживающий специального рассмотрения) пример представляют системы: полистирол (ПСт) — бензол — метанол и полиметилметакрилат (ПММА) — ацетон — вода.

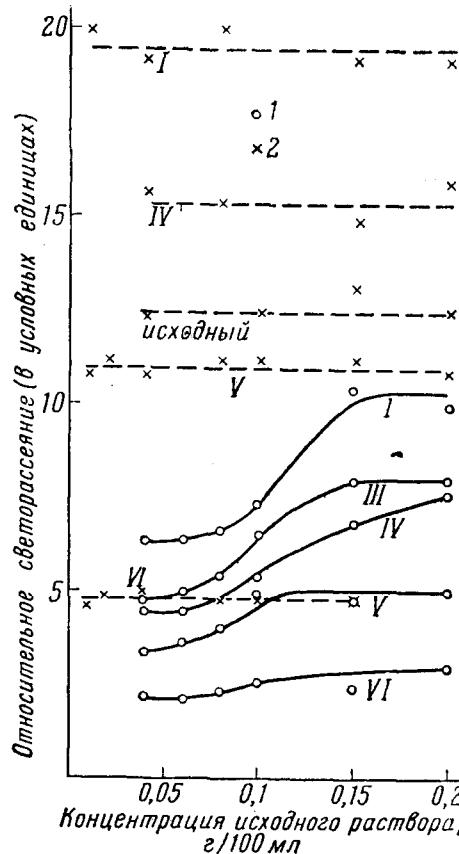


Рис. 1. Интенсивность светорассеяния золей фракций полиметилметакрилата блочного (1) и эмульсионного (2), полученных из ацетоновых растворов разной концентрации

Римскими цифрами обозначены фракции

кулярные веса фракций эмульсионного образца в несколько раз меньше, чем блочного. На рис. 1 приведены данные, полученные для золей этого образца тотчас после смешения ацетоновых растворов с нерастворителем. Однако золи эти, в отличие от золей блочного ПММА, нестойкие: уже через час после приготовления их светорассеяние изменялось приблизительно в полтора раза, а через сутки — в два раза. Все это заставляет предполагать, что в процессе перехода растворов эмульсионного образца в коллоидное состояние имеет место коагуляция, тогда как степень дисперсности золей блочного ПММА соответствует структуре исходных растворов.

Аналогичная, но в отношении происхождения образцов обратная картина получена для системы полистирол — бензол — метанол. Здесь устойчивым оказался образец эмульсионной полимеризации и неустойчивым — блочный.

Если принять, что устойчивость золей того и другого полимеров свя-

зима с их молекулярным весом, то можно предположить, что золи блочного ПММА, имеющие меньшие молекулярные веса, должны быть более устойчивыми. На рис. 1 приведены данные о зависимости относительной интенсивности светорассеяния ацетоновых золей фракций двух образцов ПММА от исходных концентраций их растворов в ацетоне. Полученные в одинаковых условиях (путем смешения с девятикратным количеством воды) золи разбавлялись растворителем того же состава до одной и той же конечной концентрации (0,001%). Образцы отличались по способу получения и по молекулярному весу. Один из них (высокомолекулярный) был блочного полимеризации. Предельное число вязкости его растворов $[\eta] = 0,96$, его фракций от $[\eta] = 1,31$ до $[\eta] = 0,08$.

Другой образец — эмульсионной полимеризации $[\eta] = 0,23$, и для шести фракций соответственно от $[\eta] = 0,35$ до $[\eta] = 0,05$.

Для фракций первого из этих образцов (блочного) получены типичные S-образные кривые, свидетельствующие об уменьшении размера частиц золей до значений, близких к предельно малым. Между тем, размер частиц образца эмульсионного оказался не зависящим от концентрации исходного раствора и для всех фракций приблизительно в два раза большим, чем для соответствующих фракций блочного, тогда как молекулярные веса фракций эмульсионного образца в несколько раз меньше, чем блочного.

Из этого следует, что устойчивость золей блочного ПММА не связана с их молекулярным весом.

зана с адсорбцией поверхностноактивных веществ [6], то приходится предположить, что наличие в золях некоторого количества эмульгатора защищает от агрегации частицы ПСт, полученных эмульсионной полимеризацией, и, напротив, вызывает агрегацию частиц ПММА, полученных тем же методом. Возможно, что это объясняется различием в природе эмульгаторов: солей сульфокислот парафинового ряда для ПММА и ароматического ряда для ПСт. Однако вопрос этот, как и вся проблема устойчивости золей полимеров, требует более глубокого изучения.

По нашим представлениям, высказанным уже в старых работах одного из нас [9] и в дальнейшем дополнительно обоснованным [10], ассоциация полимерных молекул в растворах — явление статистическое. Однако ассоциаты представляют собой не беспорядочные «рои» не связанных друг с другом прилежащих молекул (формулировка Мейера, 1929 г.), но более или менее взаимно ориентированные группы ценных молекул, связываемых между собой при посредстве водородных, дипольных или иных связей, обладающих более высокой энергией по сравнению с другими участками молекулы [11].

Если на две полимерные молекулы в каждый данный момент приходится в среднем даже только две-три таких кратковременных связи, то полимерные молекулы должны оставаться неразобщенными гораздо дольше, чем время жизни отдельной связи: при разрушении ее тепловым движением возникновение новых связей между сближенными молекулами статистически более вероятно, чем с другими беспорядочно распределенными в растворе [10]. В соответствии с таким представлением следует полагать, что степень ассоциации полимерных молекул, определяемая размером и временем жизни ассоциатов, должна зависеть не только от концентрации раствора и особенностей полимерных молекул, но и от температуры. При низких температурах степень ассоциации должна быть больше, чем при высоких. И это должно находить отражение в степени дисперсности золя. Показателем может служить светорассеяние золей, получаемых при разных температурах.

В наших опытах небольшие колбы с раствором полимера и с нерастворителем выдерживались до установления постоянной температуры в водяном термостате или в сосудах Дьюара, содержащих охладительную смесь заданной температуры. После быстрого смешения (при интенсивном перемешивании) образовавшиеся золи приводились к комнатной температуре, при которой и производились нифелометрические определения. Наиболее показательны кривые температурной зависимости светорассеяния толуолометаноловых (1:2) золей эмульсионного полистирола, приведенные на рис. 2. Чем ниже концентрация исходных растворов, тем меньше в них степень ассоциации полимерных молекул и тем менее резко сказывается ее понижение с температурой. При 40° кривые, полученные для исходных концентраций от 0,2 до 0,02%, сближаются, но не приходят к одной точке, видимо, потому, что даже при этой температуре ни один из исследован-

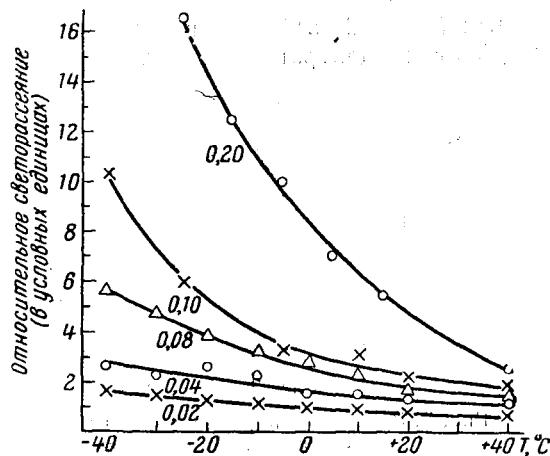


Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц толуолометаноловых золей I фракции эмульсионного полистирола от температуры их получения

Цифры у кривых обозначают концентрации исходных растворов в г/100 мл

ных растворов не является предельно разбавленным. О том же говорит и рис. 3, где представлены кривые зависимости светорассеяния тех же золей от концентрации исходного раствора.

Аналогичные кривые получены для ацетоноводных (1 : 1) золей нитроцеллюлозы (рис. 4) и для двух фракций ацетоноводных (1 : 9) золей блочного полиметилметакрилата (рис. 5). Здесь дисперсность золей из разбавленных (ниже 0,05 %) растворов оказывается одинаковой, т. е. не зависящей от концентрации исходных растворов.

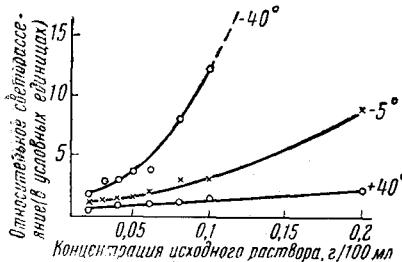


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость размера частиц золей I фракции эмульсионного полистиrolа от концентрации исходных растворов

Цифры у кривых — температура получения золей

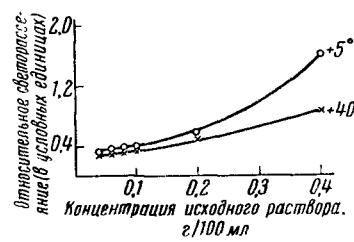


Рис. 4

Рис. 4. Влияние температуры получения ацетоноводных золей нитроцеллюлозы на размер частиц

Развиваемые нами представления о природе ассоциации цепных молекул заставляют полагать, что в истинных полимолекулярных растворах ассоциаты, образованные молекулами разных степеней полимеризации, но по преимуществу высших, находятся в равновесии с одиночными молекулами и относительно небольшими ассоциатами молекул, менее высокой степени полимеризации. При смешении такого раствора с нерасторвитеlem возможно, по-видимому, подобрать такую концентрацию последнего, при которой все молекулы переходят в коллоидное состояние, однако более высокополимеризованные, собранные в крупные ассоциаты, образуют непрерывную fazу, род студенистого осадка или пены, тогда как менее высокополимеризованные остаются в золе в виде свернутых, единичных молекул или частиц, состоящих из относительно немногих молекул.

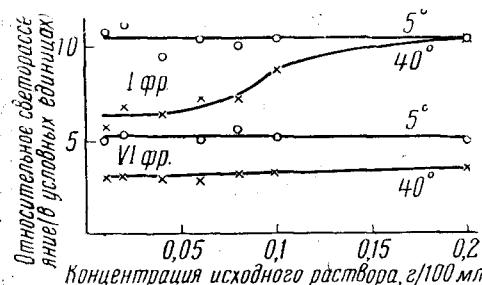


Рис. 5. Влияние температуры получения ацетоноводных золей фракций блочного полиметилметакрилата на размер частиц

Ясно, что на этом принципе может быть основан новый метод фракционирования, отличающийся от других методов тем, что здесь разделение фракций происходит в одной и той же среде и при одной и той же температуре. По существу здесь имеет место просто сортировка коллоидных частиц по величине. Более крупные из них (содержащие по преимуществу более высокополимеризованные молекулы) снимаются в виде пены или хлопьев, пристающих к стенкам сосуда (высокомолекулярная фракция), а золь, содержащий малые частицы, выпаривается (низкомолекулярная фракция). Повторяя эту операцию с каждой из фракций, можно достигнуть значительных различий в их молекулярном весе. Пользуясь этим методом, Комарова [4] уже при двуступенчатом фракционировании разде-

лила нитроцеллюлозу на фракции, из которых крайние имели относительную вязкость 0,5%-ных ацетоновых растворов $\eta_{\text{отн}} = 2,05$ и $1,54$ при относительной вязкости исходного образца $1,89$.

Тем же методом воспользовались мы для фракционирования вторичной ацетилцеллюлозы. Золи этого полимера получались путем смешения 1,5%-ного раствора продукта в ацетоне с пятикратным (по объему) количеством воды. Результаты трехступенчатого фракционирования одного из образцов приведены в табл. 1, где буквами А обозначены фракции, собранные в виде геля (пенки и хлопьев), буквами Б — фракции из золей.

Таблица 1
Результаты фракционирования вторичной ацетилцеллюлозы
методом отделения золей

Фракции	Ацетильное число	Предельное число вязкости, $[\eta]$	Фракции	Ацетильное число	Предельное число вязкости, $[\eta]$
Исходный образец	53,7	1,47	II ББ	53,2	1,30
I А	54,0	1,72	III AAA	53,0	1,92
I Б	54,2	1,34	III AAB		1,70
II AA	53,4	1,82	III ABB	52,9	1,44
II AB	53,4	1,60	III BBB	52,9	1,26
II BA	53,2	1,61			

Из данных, приведенных в таблице, видно, что при каждом этапе фракционирования фракция, отделяемая в виде пенки и хлопьев, имела значение $[\eta]$ более высокое, а остающаяся в золе — низшее, чем исходная, т. е. во всех случаях соблюдалось соотношение

$$[\eta]_A > [\eta]_{\text{исх}} > [\eta]_B.$$

Значения же $[\eta]$ для крайних фракций $[\eta]_{\text{AAA}} = 1,92$ и $[\eta]_{\text{BBB}} = 1,26$ сильно отличались от $[\eta]_{\text{исх}} = 1,47$. Между тем, очень малыми оказались различия между фракциями по ацетильным числам.

Вообще говоря, фракции, получаемые при таком виде фракционирования, должны различаться по тем их особенностям, которые влияют на ассоциацию их молекул в растворах. Этими факторами являются: степень полимеризации, содержание ацетильных групп, неравномерность распределения их вдоль цепи, наличие в молекуле карбоксильных групп, свободных или связанных с ионами тех или иных металлов, и др. Однако роль упомянутых факторов далеко неодинакова. При одной температуре и одном и том же составе дисперсионной среды небольшие различия в химическом составе молекул полимера вряд ли могут оказывать существенное влияние на степень ассоциации этих молекул. Их энергия взаимодействия должна зависеть главным образом от степени полимеризации. Эти соображения находят подтверждение в приведенных выше экспериментальных данных.

Метод фракционирования путем отделения золей применен был нами для двух образцов полистирола. Фракционирование производилось из золей, получаемых смешением бензольных растворов с двукратным количеством метанола. Для высокомолекулярного образца $[\eta] = 3,0$ концентрация исходного раствора была 0,8%, для низкомолекулярного ($[\eta] = 0,71$) 2,0%. И здесь были отмечены те же закономерности: более высокие значения $[\eta]$ для агрегированной фракции, низшие — для диспергированной. В результате двуступенчатого фракционирования предельные числа вязкости для крайних фракций одного образца были $[\eta]_{\text{AA}} = 0,83$ и $[\eta]_{\text{BB}} = 0,52$, для другого $[\eta]_{\text{AA}} = 3,14$ и $[\eta]_{\text{BB}} = 2,20$.

Полученные результаты доказывают, что описанный метод применим для фракционирования полимеров разного типа и что принципиальные

основы метода сохраняются независимо от того, какую природу имеют силы межмолекулярного взаимодействия, вызывающие ассоциацию молекул полимера в растворах.

Выводы

1. Подтверждено ранее высказанное авторами предположение, что степень дисперсности золей полимеров отражает степень ассоциации их молекул в растворах, из которых при смешении с нерастворителем получаются золи.

2. Установлено, что размер частиц золей зависит не только от природы полимера и среды, от концентрации исходного раствора и молекулярного веса полимера, но и от температуры, при которой происходит переход раствора в коллоидную систему.

3. Результаты исследования золей, полученных из образцов полиметилметакрилата и полистирола блоочной и эмульсионной полимеризации, свидетельствуют о том, что устойчивость зависит от количества и природы низкомолекулярных примесей, содержащихся в этих полимерах.

4. Предложенный авторами ранее для фракционирования нитроцеллюлозы принципиально новый метод разделения фаз геля и золя, возникающих при переходе раствора полимера в коллоидную систему, оказался применимым и для других полимеров: полистирола и ацетилцеллюлозы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в растворах полимеров высокополимеризованные молекулы ассоциированы в большей степени, чем молекулы менее высокой степени полимеризации.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
17 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Гликман, Ж. физ. химии, 5, 876, 1934; J. Chim. Phys., 31, 458, 1934.
2. С. А. Гликман, Ж. физ. химии, 11, 492, 1938.
3. С. А. Гликман, Е. С. Медведков, Коллоидн. ж., 1, 2, 1935; J. Chim. Phys., 33, 150, 1936.
4. С. А. Гликман, Л. В. Комарова, Коллоидн. ж., 10, 180, 1948.
5. С. А. Гликман, В. Я. Шаногина, Уч. зап. Саратовского университета, 24, 71, 1949.
6. С. А. Гликман, Е. П. Корчагина, Научн. докл. Высп. школы, Химия и хим. техн., 1, 147, 1959.
7. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 67, 659, 1949; Коллоидн. ж., 16, 345, 1954; 17, 31, 1955; 19, 430, 1957.
8. Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
9. С. А. Гликман, Пластические массы, 1934, № 1, стр. 20; Kunststoffe, 1935, № 5, стр. 122.
10. С. А. Гликман, Л. А. Роот, Докл. АН СССР, 65, 701, 1949.
11. С. А. Гликман, Ж. физ. химии, 11, 6, 1938.

INVESTIGATION OF MOLECULAR INTERACTION IN SOLUTIONS OF POLYMERS BY THEIR CONVERSION TO THE COLLOIDAL SYSTEM

S. A. Glikman, E. P. Korchagina, L. L. Sevyanç

Summary

The degree of dispersity of sols obtained during the rapid mixing of highly dilute polymer solutions with excess non-solvent is directly related to the degree of association of the polymer molecules in the initial solutions. The size of the resultant colloidal particles depends upon the molecular weight of the polymer, upon its concentration in the initial solution and upon the mixing temperature. In ultimately dilute solutions the polymer molecules are practically non-associated and the particles of the sols produced from them are coiled single molecules. The stability of the sols with time is determined by the adsorption by the disperse phase particles of low molecular impurities contained in the initial polymer. On conversion of solutions of sufficient concentration it has been found possible to separate the disperse phase into gel and sol fractions. The former formed from large associates contains molecules of a higher degree of polymerization; the latter formed of lesser associates and of single molecules contains molecules of lesser degree of polymerization. This novel principle has been successfully employed to fractionate a number of polymers.