

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНФОРМАЦИЯ, ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4:5-БЛОК-СОПОЛИМЕРА
СТИРОЛА И ИЗОПРЕНА**

***С. Е. Бреслер, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель,
Л. А. Лайус, С. И. Кленин***

Введение

Гибридные, блок- и привитые сополимеры находят интересное техническое применение благодаря возможности сочетать в пределах одной макромолекулы свойства двух различных полимеров. Менее замеченной осталась другая возможность: использование блок- и привитых сополимеров в качестве удобных модельных систем для исследования ряда интересных физико-химических проблем.

При селективной вариации растворителя гибридные макромолекулы в наиболее выраженной форме проявляют свойства частичной растворимости, т. е. можно «высадить из раствора» один сорт блоков при сохранении молекулы в целом в растворе. Как нами уже указывалось [1], такие конформации цепей «запоминаются» при получении пленок, и, следовательно, подобные пленки пригодны для изучения релаксационных процессов в твердых полимерах методами закалки и отжига.

С другой стороны, подобные, частично растворенные, частично «твёрдые» молекулы могут обладать чрезвычайно интересными гидродинамическими и конформационными свойствами, позволяя моделировать различные формы структурной жесткости, встречающиеся в природных и синтетических полимерах.

Опыты такого рода впервые были выполнены Мерретом с сотрудниками [2], но в несколько иных условиях (осаждение вместо получения пленок) и без количественной обработки результатов. Последняя была затруднена тем, что названные авторы использовали полимеры неизвестной структуры (не было установлено, являются ли они привитыми или блок-сополимерами) и сильно полидисперсные по составу.

Ряд сообщений из нашей лаборатории был посвящен разработке физико-химических методов исследования гибридных полимеров, причем в качестве объекта был выбран полимер известного состава и строения [1]. Настоящая статья является продолжением этой серии.

Основная цель работы — исследовать гибридные полимеры гидродинамическими и механическими методами, основанными на селективной растворимости блоков одного сорта в соответствующим образом подобранным растворителе. Иными словами, призвести количественную оценку конформационных изменений макромолекул при вариации растворителя и измерить простейшие механические свойства полученных при такой вариации пленок.

Экспериментальная часть

Исходные продукты и методика исследования. Полимер. Исследовали 4:5 блок-сополимер стирола и изопрена (БПСИ), синтезированный методом «живых цепей» при помощи бутил-лития. Полимер состоял из четырех блоков полистирола и пяти

блоков полизопрена. Средневесовой молекулярный вес полимера, определенный в метилэтилкетоне [1], $M = 77000$; блоки полистирола имели $M \approx 10000$; блоки полизопрена $M \approx 7500$. Синтез и анализ этого полимера подробно описаны ранее [1].

Растворители. Использовали бензол, толуол, гептан, октан и метилэтилкетон марки ХЧ. Растворители только дополнительно фильтровали через фильтр № 2.

Очистка растворов. Растворы БПСИ перед измерениями центрифугировали при ускорении $\sim 10^4 g$ и пониженной температуре ($\sim 5 \div 10^\circ$) в течение 20 мин., после чего дополнительно определяли концентрацию путем выпаривания 2–5 мл на предметном стекле.

Определение характеристической вязкости. Вязкость определяли в вискозиметре Остwalda с подвешенным уровнем при температуре 20° . Время истечения растворителей было порядка 100 сек., относительная вязкость изменялась в интервале 1,2–3,5.

Получение и испытание пленок БПСИ. Пленки для измерения механических свойств получали из гептана и метилэтилкетона путем испарения соответствующих растворов концентрации 1 г/100 мл с поверхности ртути при давлении 20 мм рт. ст. и температуре 25° . Толщина пленок составляла 0,1 мм. После снятия с ртути их сушили (до постоянного веса) при давлении $\sim 10^{-2}$ мм в течение четырех суток при 25° . Из пленок вырезали затем образцы — полоски шириной 4 мм, которые подвергали испытанию на растяжение на разрывной машине с автоматической регистрацией диаграммы растяжения. Расстояние между зажимами машины равнялось 100 мм. Скорость растяжения была 0,96%/сек. Испытания проводили при 20° .

Определение коэффициентов диффузии производили при 20° в бензole (растворитель блоков обоих типов), октане и метилэтилкетоне («селективные» растворители), на диффузометре Цветкова [3] при концентрациях 0,05%, где можно было пренебречь концентрационными эффектами.

Седиментационные коэффициенты определяли в двух растворителях на масляной ультрацентрифуге Сведберга при концентрации полимера 0,2 г/дл и скоростях 60000 об./мин (октан) и 55000 об./мин (метилэтилкетон). При помощи стандартных поправок значения были приведены к 20° и атмосферному давлению [4]. При экстраполяции к бесконечному разбавлению принималось, что концентрационные эффекты обусловлены в основном растворимыми блоками, т. е. изопреновыми в октане и полистирольными в метилэтилкетоне. Поэтому в формулу

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} + k''C, \quad (1)$$

где S_0 соответствует бесконечному разбавлению, S и S_0 выражены в единицах Сvedberga, а C в г/см³, подставлялись значения $k'' = 37 \text{ см}^3/\text{г} \times \text{единиц Сvedberga}$ для полизопрена в октане [4] и 6,25 для полистирола в метилэтилкетоне (по данным работы [5]). Погрешность такого приближения по сравнению с обычной экстраполяцией по нескольким точкам не превышала 5% [4]. Измерений в бензole не производили ввиду неблагоприятных значений инкрементов плотности и показателя преломления в этом растворителе.

Результаты и их обсуждение

а) Измерения вязкости в различных растворителях приведены на рис. 1. Найденные стандартной экстраполяцией значения характеристических вязкостей $[\eta]$ приведены в табл. 1.

Результаты измерений седиментации и диффузии приведены в табл. 2; там же указаны молекулярные веса, рассчитанные по формуле Сvedberga

$$M = \frac{S_0}{D} \frac{RT}{1 - V\rho} \quad (2)$$

(обозначения имеют обычный смысл) и по формулам Флори и Манделькерна [7])

$$2,5 \cdot 10^6 = \frac{\eta_0 N}{RT} D ([\eta] M)^{1/2} = \frac{\eta_0 N}{1 - V\rho} S ([\eta] / M^2)^{1/2}, \quad (3)$$

где N — число Авогадро, ρ — плотность и η_0 — вязкость растворителя, а $V = 1,02 \text{ см}^3/\text{г}$ [1] средневесовой. Напоминаем, что молекулярный вес БПСИ равен 77000 (табл. 2).

Формула Сvedberga дает M_{SD} без каких бы то ни было априорных предложений о конформации молекул. Формулы (3), напротив, предполагают, что макромолекулы имеют конформацию статистических клубков, линей-

ные размеры которых пропорциональны $M^{1/2+\epsilon}$, где ϵ — малый параметр, учитывающий объемные эффекты [6]. Поскольку нет оснований ожидать, что в бензole макромолекулы будут вести себя аномально, нет ничего удивительного, что M_{Dn} в бензole совпадает с M_w и M_{SD} в октане и метилэтилкетоне.

Таблица 1

Растворитель	$[\eta]$, dl/g	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$, \AA
Бензол	0,56	112
н-Октан	0,20	78
Метилэтилкетон	0,18	77

¹ По формуле Флори (4).

для молекулы БПСИ в этих растворителях. Если обозначить стирольные блоки полимера С, а изопреновые И, то можно попытаться изобразить конформацию макромолекулы БПСИ в бензole, октане и метилэтилкетоне

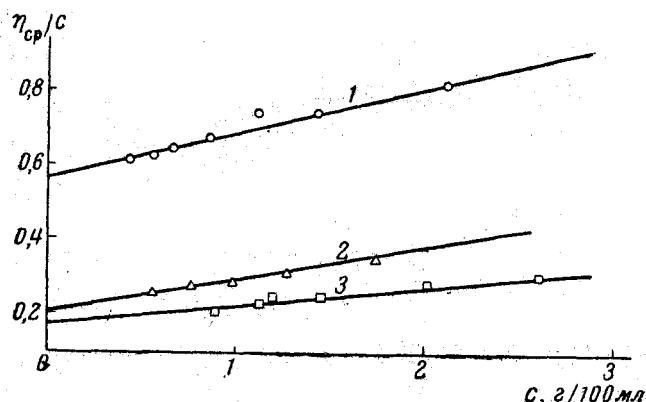


Рис. 1. Приведенная вязкость БПСИ в различных растворителях:

1 — бензол; 2 — н-октан; 3 — метилэтилкетон

схемами, показанными на рис. 2. Не растворимые в октане полистирольные блоки выпали бы из раствора, но полизопреновые блоки удерживают их в нем. Поэтому блоки полистирола вынуждены «выпасть на себя»,

Таблица 2

Растворитель	S_v , единицы Сvedberга	$D \cdot 10^{-7}$, $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$	M_{SD}^1	$M_{S\eta}$	$M_{D\eta}$
Бензол	—	$4,5 \pm 0,2$	—	—	75000
Октан	$5,00 (\pm 5\%)$	$5,6 \pm 0,2$	77000	49500	200000
МЭК	$4,02 (\pm 5\%)$	$7,6 \pm 0,2$	72000	47000	185000

¹ Индексы обозначают, по какой паре характеристик рассчитывался M .

т. е. глобуляризоваться и превратиться в стеклообразные бусинки, «нанизанные» на гибкую полизопреновую нить (рис. 2, б).

Аналогичная, хотя, возможно, и не вполне идентичная картина могла получаться и в метилэтилкетоне¹ (рис. 2, в), в котором полистирольные блоки играют роль нитей, а полизопреновые — бусин.

¹ *цис*-1,4-Полизопрен слабо набухает в метилэтилкетоне.

Если бы дело ограничивалось этим, можно было попытаться оценить радиус инерции макромолекулы, исходя из суммы вкладов цепных участков в размеры и считая сумму вкладов глобуллярных участков равной нулю. В этом случае сохранилась бы клубковая модель и размеры молекулы менялись бы так, как если бы степень полимеризации уменьшилась

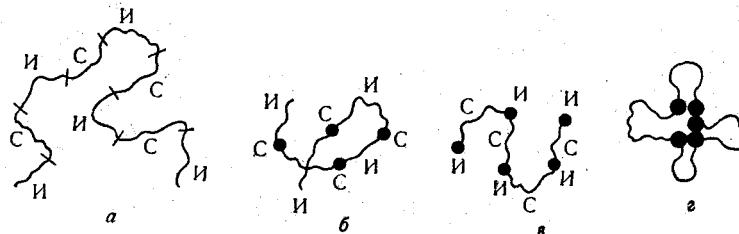


Рис. 2. Схема конформации молекулы БПСИ в различных растворителях:

а — бензол (хороший растворитель для обоих видов блоков); б — октан; в — метилэтилкетон; г — предполагаемая структура в селективных растворителях (нерасторимые блоки агрегировали)

вдвое. $[\eta]$ при переходе от бензола к октану или метилэтилкетону должна была бы меняться пропорционально кубу размеров, а произведение $D\eta_0$ — обратно пропорционально линейным размерам, ибо согласно теории Флори

$$[\eta] = \Phi' \frac{\langle \bar{r}^2 \rangle^{3/2}}{M}, \quad f / \eta_0 = P' \langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}, \quad (4)$$

где Φ' и P' должны быть константами, $f = kT/D$.

Из (4) следует, что для «клубка с бусинками», изображенного на рис. 2, б, в, если теория Флори к нему приложима, должна удовлетворяться пропорция

$$([\eta]_1 : [\eta]_2 : [\eta]_3)^{1/2} = \left(\frac{1}{D\eta_0}\right)_1 : \left(\frac{1}{D\eta_0}\right)_2 : \left(\frac{1}{D\eta_0}\right)_3,$$

где 1 соответствует бензолу, 2 — октану, 3 — метилэтилкетону. Простая подстановка немедленно дает: 0,83 : 0,58 : 0,57 и 0,35 : 0,33 : 0,31 соответственно, т. е. при переходе от бензола к селективным растворителям пропорциональность нарушается.

Если рассматривать только $[\eta]$, может показаться, что линейные размеры молекул уменьшились в $\sqrt{2}$ раз, что примерно согласуется с допущением об «уменьшении степени полимеризации» в два раза. Заметим еще, что $\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}$ из табл. 1 согласуется с вычисленным (для бензола) по 2-й формуле (4) при подстановке $P' = 5,14 \cdot 6^{1/2}$ и

$$f = \frac{kT}{D} = \frac{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 293}{4,5 \cdot 10^{-7}} = \frac{4 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 0,9 \cdot 10^{-7},$$

откуда

$$\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2} = \frac{0,9 \cdot 10^{-7}}{6,53 \cdot 10^{-3} \cdot 12,6} = 109 \text{ \AA}.$$

Никакой корреляции между «вязкостным» и «диффузионным» радиусами инерции для селективных растворителей не получается. Более того, при расчете по 2-й формуле из (4) мы получили бы примерно те же значения $\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}$; во всяком случае $\geq 100 \text{ \AA}$.

Основной результат этих оценок: в селективных растворителях молекулы перестали быть статистическими клубками и превратились в полужесткие частицы, для которых модель гибких бус (рис. 2, б, в) тоже неприемлема. Остается сделать естественное предположение, что нерасторимые блоки агрегировали внутримолекулярно, образовав жесткое «ядро», окруженное гибкими нитями [8]. Эта модель изображена на рис. 2, г.

Аналогичная внутримолекулярная агрегация (неудачно названная «вулканизацией») рассматривалась Шликом и Леви [9] в случае сходных блок-сополимеров. Для частиц подобного рода пока не развита гидродинамическая теория, и мы ограничились качественным объяснением поведения молекул блок-сополимера в различных растворителях.

б) Как уже указывалось ранее [1], пленки БПСИ, полученные путем испарения растворителя из раствора БПСИ в октане, гептане или гексане (все эти соединения не растворяют полистирол), являются типично каучукоподобными: они непрозрачны и очень эластичны. Напротив, пленки, полученные из метилэтилкетона, напоминают по своим свойствам пластифицированный полистирол. На рис. 3 приведена диаграмма растяжения пленок. По оси ординат отложено напряжение в расчете на истинное сечение. Как видно из графика, между диаграммами растяжения пленок из гептана и метилэтилкетона имеется существенное различие.

При растяжении пленок, полученных из гептана, было замечено, что если на каком-нибудь участке диаграммы прервать растяжение и дать возможность образцу свободно сократиться, то он возвращается к первоначальным размерам. Пленки, полученные из метилэтилкетона, были более жесткими и при свободном сокращении релаксировали гораздо медленнее. По внешнему виду они скорее напоминали пластифицированную полистирольную пленку. Расчет модуля упругости E по начальному участку диаграмм растяжения приводит к следующим результатам:

Для пленок из гептана $E \approx 10 \text{ кг}/\text{см}^2$, т. е. значение E близко к модулю упругости каучука. Для пленок из метилэтилкетона $E \approx 200 \text{ кг}/\text{см}^2$, т. е. примерно в 20 раз выше, чем для каучука (хотя и значительно ниже, чем для обычных органических стекол). Пленки БПСИ, полученные из бензола, по механическим характеристикам оказались близкими к пленкам, полученным из метилэтилкетона, что, по-видимому, связано с недавляющим влиянием полистирольных блоков в последнем растворителе. Проведенные опыты подтверждают предположение [1] о том, что глобуляризованные блоки «запоминают» свою конформацию, переходя в пленку. Поэтому каучукоподобную пленку можно рассматривать как полизопрен с химически связанным стеклообразным наполнителем, а стиролоподобные — как полистирол с химически связанным пластификатором. При получении таких пленок наблюдается «своеобразная «закалка», при «отжиге» глобулы должны развернуться и пленка будет иметь свойства пленки, полученной, например, из бензола.

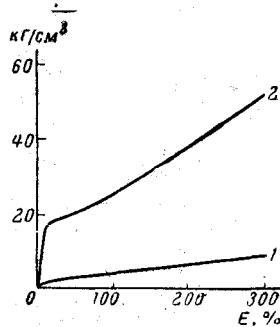


Рис. 3. Диаграмма растяжения пленок БПСИ, полученных из различных растворителей:

1 — гептан; 2 — метилэтилкетон

сокращении релаксировали гораздо медленнее. По внешнему виду они скорее напоминали пластифицированную полистирольную пленку. Расчет модуля упругости E по начальному участку диаграмм растяжения приводит к следующим результатам.

Выводы

1. Посредством измерений характеристической вязкости, диффузии и седиментации изучена молекулярная конфигурация блок-сополимера стирола и изопрена в бензоле — хорошем растворителе для обоих видов блоков, а также в метилэтилкетоне и октане — селективных растворителях для блоков полистирола и полизопрена соответственно. Показано, что в селективных растворителях один сорт блоков («нерасторимый») глобуляризуется, выпадая «сам на себя» и удерживаясь в растворе за счет блоков «расторимого» сорта. При этом нарушаются соотношения теории Флори для гибких цепных макромолекул, связывающие $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ с $[\eta]$ и D , в то время как в бензоле эти соотношения идеально удовлетворяются.

2. Путем механических измерений с пленками блок-сополимеров, полученными из селективных растворителей, показано, что глобулярная структура «нерасторимых» блоков сохраняется и после удаления селективного растворителя. Это приводит к тому, что пленка блок-сополимера, полученная из октана, ведет себя, как каучук с химически связанным наполнителем, а пленка из метилэтилкетона — как пластифицированный полистирол.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, Л. А. Шибаев, Л. М. Пырков, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 1, 443, 1959.
2. F. M. Mergatt, J. Polymer Sci., 24, 467, 1957.
3. B. N. Цвятков, Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 701, 1951.
4. C. Я. Френкель, Ж. техн. физ., 24, 2169, 1954.
5. C. E. Bresler, C. Я. Френкель, Ж. техн. физ., 25, 2163, 1955.
6. О. Б. Птицын, Усп. физ. наук, 69, 371, 1959.
7. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 731, 1960.
8. Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Доклады и рефераты, секция II. Москва, 1960, стр. 72.
9. S. Schlick, M. Levy, J. Phys. Chem., 64, 883, 1960.

MOLECULAR CONFORMATION, AND HYDRODYNAMIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF 4 : 5 STYRENE — ISOPRENE BLOCK COPOLYMER

*S. E. Bresler, L. M. Pyrkov, S. Ya. Frenkel, L. A. Latys,
S. I. Klenin*

Summary

The molecular conformation of 4 : 5 styrene — isoprene block copolymer in benzene (good solvent for both types of blocks) and in methyl ethyl ketone and octane (selective solvents for polystyrene and polyisoprene blocks, respectively) has been studied by intrinsic viscosity, diffusion and sedimentation measurements. It has been shown that with the selective solvents one type of blocks («insoluble») is globularized and held in solution owing to the blocks of the «soluble type». In such case Flory's equation for flexible macromolecular chains, correlating $\langle r \rangle^{1/2}$ with $[\eta]$ and D is violated, whereas in benzene it is obeyed perfectly. Mechanical measurements with films of the block copolymer prepared from the selective solvents have shown that the globular structure of the «insoluble» blocks is preserved for some time (depending upon the temperature) after removal of the solvent. As a result films of the block copolymer from octane behave like rubber with chemically bound filler, whereas from methyl ethyl ketone they behave as a plasticized polystyrene.