

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) IX

№ 4

1967

УДК 678.01:53

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЛЮКТУАЦИОННЫХ СЕТОК В РАСТВОРАХ СОПОЛИМЕРОВ, СПОСОБНЫХ К ОБРАЗОВАНИЮ МЕЖЦЕПНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ \*

Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель

Механические и структурно-механические свойства умеренно концентрированных растворов полимеров определяются в значительной мере флюктуационными аморфными сетками, подобными сеткам в слабо вулканизованных каучуках, но с ограниченным временем жизни контактов. В общем случае узлы в таких сетках обусловлены наличием главным образом единичных или множественных (пачки) ван-дер-ваальсовских взаимодействий. Однако количественное или хотя бы качественное сопоставление плотности контактов со структурно-механическими свойствами системы в целом пока не представляется возможным. В связи с этим нам было интересно, в качестве первого шага, сосредоточить внимание на модельных полимерных системах, межцепные контакты в которых можно было бы оценить количественно, контролируемым образом, варьируя их среднюю плотность. В качестве модели была выбрана система, где на неконтролируемый статистический набор «слабых» (ван-дер-ваальсовых) контактов или перехлестов накладываются контролируемые контакты повышенной прочности, обусловленные образованием водородных связей [1]. При этом удалось показать, что удобной мерой прочности таких контактов может служить теплота активации вязкого течения  $U$ .

В этой работе изучалось влияние средней степени полимеризации на изменение  $U$  в зависимости от плотности межцепных контактов.

### Материал и методика

Сополимеры метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) получали кислотным гидролизом исходного полиметилметакрилата (ПММА), варьируя время реакции [2]. Рекомендованная для гидролиза система следующая: 1 вес. ч. ПММА, 0,6 вес. ч. *n*-толуолсульфоновой кислоты, 8 вес. ч. ледяной уксусной кислоты и 2 вес. ч. воды. Реакцию проводили в круглодонной колбе объемом 250 мл с обратным холодильником при  $110 \pm 0,2^\circ$ . Процесс протекал непрерывно. Время реакции 120, 190, 310 и 430 час. Получаемые сополимеры высаживали большими объемами сернокислого эфира, тщательно промывали осадителем и сушили до постоянного веса при  $35^\circ$  и давлении 1 мм. Было желательно получить образцы с наиболее вероятным молекулярновесовым распределением. В связи с этим исходные образцы ПММА получали радикальной полимеризацией. Реакцию проводили в растворителе (бензоле) для устранения гель-эффекта, вызывающего расширение, а иногда и мультимодальность молекулярновесового распределения [3]. Вариация молекулярного

\* 5-ое сообщение из серии «Селективные взаимодействия в полимерных цепях».

веса ПММА достигалась изменением содержания в полимеризующейся системе перекиси бензоила (0,007; 0,01; 0,1 и 1 мол.%) и температуры полимеризации (50° для системы с 0,007 мол.% перекиси бензоила и 60° для остальных образцов). Полученные после переосаждения и сушки образцы ПММА были охарактеризованы по вязкости раствора ПММА в бензоле [4]. Сополимеры были также охарактеризованы по мольному содержанию МАК, оцененному потенциометрическим (на титрометре ТТГ K'Radiometr, Copenhagen) и индикаторным (по фенолфталеину) титрованием.

Согласно данным Качальского [5], деструкция при гидролизе ПММА не происходит, поэтому можно предположить неизменность средней степени полимеризации в каждой серии сополимеров. Характеристики полученных образцов представлены в таблице.

Молекулярные характеристики образцов

$\bar{P}_n \cdot 10^{-4}$	Серия сополимера			
	1	2	3	4
содержание МАК, мол. %				
0,23	—	8,5	14,5	16,0
0,85	3,5	8,0	10,0	17,5
1,65	5,5	9,0	11,5	21,0
5,65	2,5	7,5	11,0	20,0

Серии сополимеров имеют известный разброс по степеням замещения, однако, для дальнейшего эксперимента это не имеет большого значения, так как главной является величина степени замещения для данного сополимера.

В дальнейшем были приняты следующие обозначения для сополимеров СП — ( $\bar{P}_n$  / мол. % МАК). Например, для сополимера со степенью полимеризации  $0,85 \cdot 10^4$  и содержанием МАК 3,5 мол. % имеем СП — (0,85/3,5). Для чистого полиметилметакрилата сохраняется обозначение ПММА — (0,85).

Отсутствие деструкции при гидролизе было установлено посредством измерений седиментации и диффузии сополимеров в солевом растворе 0,1 M LiBr в ДМФ для ПММА — (5,65) и СП — (5,65/20). Было установлено, что для обоих образцов константы седиментации (20 *свеббергов*) и диффузии ( $0,44$  и  $0,43 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ ) совпадают. Поскольку равенство парциальных удельных объемов ПММА и сополимеров такого состава известно [6], по-видимому, можно говорить и о приблизительном равенстве степеней полимеризации образцов (с точностью до 5%).

Теплоту активации вязкого течения оценивали, как и ранее [1], при помощи обычного аррениусового построения, причем абсолютную вязкость измеряли на стандартном шариковом вискозиметре Геппера, обеспечивающем режим постоянного напряжения сдвига. Вообще говоря, для однозначного решения вопроса об истинном значении теплоты активации вязкость следует измерять в ньютоновской области течения. Однако в подавляющем большинстве случаев теплота активации, измеряемая в неньютоновском режиме, но при постоянном напряжении сдвига, не зависит от напряжения, по крайней мере, в области не очень больших напряжений, и соответствует полученной в ньютоновской области течения [7]. Правда, в отдельных случаях для растворов полимеров все же наблюдалась зависимость теплоты активации от напряжения сдвига [8]. Поэтому было предпринято несколько контрольных измерений теплоты активации на реовискозиметре Шведова в ньютоновской области течения (в диапазоне напряжений сдвига до  $3000 \text{ дин}/\text{см}^2$ ). Результаты с точностью до 3% совпадают с полученными в основной серии опытов (на шариковом вискозиметре).

## Результаты измерений и их обсуждение

Прочность сетки водородных связей в исследуемой системе определяется как плотностью контактов (концентрация звеньев МАК в сополимере), так и составом смешанного растворителя дихлорэтан (ДХЭ) — диметилформамид (ДМФ), поскольку ДМФ смещает равновесие между контактами полимер — полимер — растворитель в сторону последнего. В настоящей работе исследовалась интегральная прочность сетки, а не вклады каждого из названных эффектов.

На рис. 1 проиллюстрированы результаты измерений теплоты активации вязкого течения ( $U$ ) для 3%-ных растворов серий сополимеров с

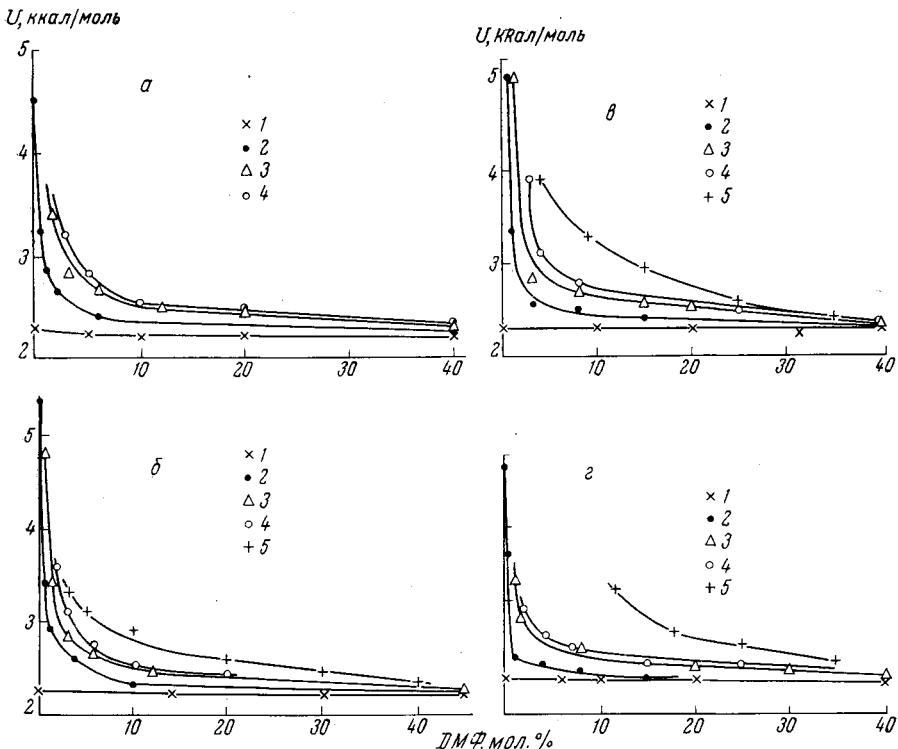


Рис. 1. Зависимость теплоты активации вязкого течения от состава смешанного растворителя ДХЭ + ДМФ для сополимеров со степенью полимеризации:

$a = 0,23 \cdot 10^4$ : 1 — ПММА — (0,23), 2 — СП — (0,23/8,5), 3 — СП — (0,23/14,5), 4 — СП — (0,23/16,0);  $b = 0,85 \cdot 10^4$ : 1 — ПММА — (0,85), 2 — СП — (0,85/3,5), 3 — СП — (0,85/8,0), 4 — СП — (0,85/10), 5 — СП — (0,85/17,5);  $c = 1,65 \cdot 10^4$ : 1 — ПММА — (1,65), 2 — СП — (1,65/5,5), 3 — СП — (1,65/9,0), 4 — СП — (1,65/11,5), 5 — СП — (1,65/21,0);  $d = 5,65 \cdot 10^4$ : 1 — ПММА — (5,65), 2 — СП — (5,65/2,5), 3 — СП — (5,65/7,5), 4 — СП — (5,65/11,0), 5 — СП — (5,65/20,0)

различной средней степенью полимеризации в зависимости от состава растворителя. Общий характер зависимости не обусловливается значением молекулярного веса сополимеров и хорошо согласуется с результатами измерений и теоретическими представлениями, содержащимися в работах [1, 6, 9]. Однако при более внимательном рассмотрении можно отметить существенные различия.

Анализ влияния степени полимеризации сополимеров удобно производить при неизменном составе растворителя, принимая во внимание, что  $U_{\text{ПММА}}$  во всяком случае в исследованном диапазоне  $\bar{P}$  и при концентрации 3 г/дл, практически не зависит от состава растворителя и молекулярного веса образца. Разность теплот активации вязкого течения сополимера и соответствующего ПММА ( $\Delta U$ ), обусловленная упрочненной сеткой водородных связей и выраженная в функции от состава сополи-

мера при разных степенях полимеризации, представлена на рис. 2\*. (Аналогичные зависимости были построены и для смеси растворителей, содержащих 2, 4, 8 и 12% ДМФ.) По-видимому, наблюдаемое линейное возрастание  $\Delta U$  с увеличением плотности межцепных контактов свидетельствует об однозначной корреляции теплоты активации вязкого течения с плотностью сетки водородных связей, обусловливающей повышенную степень структурирования раствора. На повышение теплоты акти-

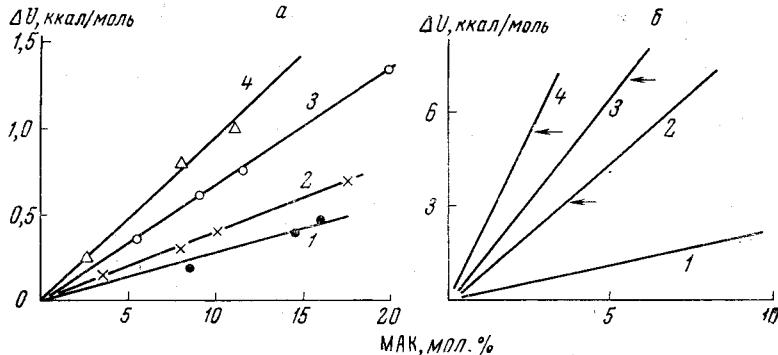


Рис. 2. Зависимость избыточной теплоты активации вязкого течения ( $U$ ), обусловленной флюктуационной аморфной сеткой водородных связей от мольного содержания МАК в сополимерах:

*a* — для ДХЭ — 6% ДМФ; *b* — для ДХЭ при различных степенях полимеризации: 1 —  $0.23 \cdot 10^4$ ; 2 —  $0.85 \cdot 10^4$ ; 3 —  $1.65 \cdot 10^4$ ; 4 —  $5.65 \cdot 10^4$

вации со структурированием обращалось внимание в серии работ [10].

Прежде, чем перейти к обсуждению влияния молекулярного веса на  $\Delta U$ , следует более ясно представить физический смысл этой величины. В сущности, уже при планировании всего исследования мы оперировали моделью двух сеток. Система при этом считается суперпозицией обычной флюктуационной сетки, возникающей в любом растворе полимера при концентрации порядка  $1 / [\eta]$ , и упрочненной сетки, обусловленной водородными связями. По-видимому, в наших условиях концентрация полимера сравнительно мала, и все макромолекулы еще сохраняют конформацию статистических клубков, характерную для разбавленных растворов. Поэтому, если в «первой» сетке и имеется некоторая доля множественных (пачечных) контактов, ее можно пренебречь [10], так как  $U$  для чистого ПММА во всем диапазоне молекулярных весов практически совпадает с  $U$  чистого растворителя. Тогда в сущности можно вернуться к модели одной сетки, образованной точечными контактами в участках взаимодействия карбоксилов с карбонилами. Интегральную прочность именно такой сетки характеризует величина  $\Delta U$ .

Линейное возрастание  $\Delta U$  с увеличением концентрации МАК в сополимере, очевидно, свидетельствует о том, что в реакцию образования сетки вступают доли звеньев, пропорциональные общему содержанию МАК в соответствующем сополимере. Сама по себе эта доля должна быть невелика, ибо концентрация внутрицепных водородных связей в подобного рода системах (до того, как молекулы начали разворачиваться) всегда значительно выше средней концентрации [12]. Поэтому полученные результаты могут служить косвенным доказательством статистического рас-

\* Для чистого ДХЭ получение набора экспериментальных точек в нашем случае не представлялось возможным, так как полностью растворимы были лишь сополимеры с минимальным содержанием МАК для каждой серии (на рисунке указано стрелками). Поскольку, однако, при любых иных композициях (смешанного растворителя)  $\Delta U$  в зависимости от концентрации МАК неизменно представлялась веером прямых линий, идущих в начало координат, мы сочли возможным для приблизительной оценки аппроксимировать ограниченные экспериментальные данные для чистого ДХЭ таким же веером.

пределения звеньев МАК вдоль цепи сополимера. Действительно, наличие блоков привело бы к резким отклонениям от линейности в сторону увеличения  $\Delta U$  (вплоть до полной потери растворимости, чему соответствовала бы  $\Delta U \rightarrow \infty$ ). На то же указывают эффекты молекулярного веса, к рассмотрению которых мы переходим.

Как видно из рис. 2, производная  $\Delta U$  по концентрации МАК заметно возрастает со степенью полимеризации, причем состав растворителя не

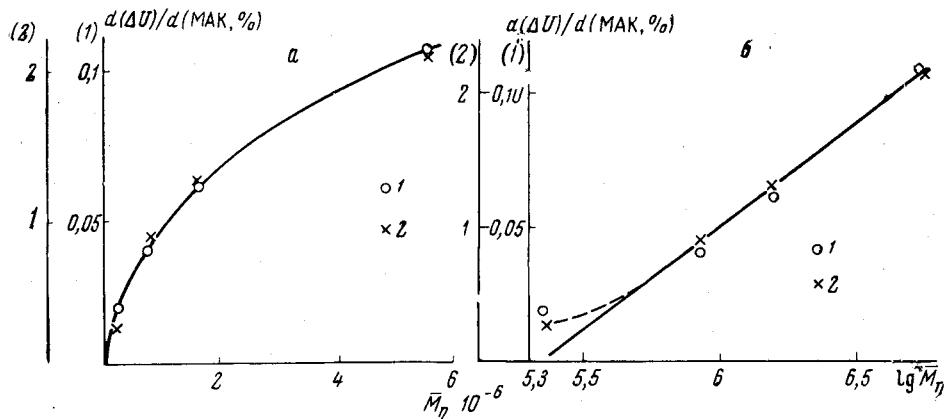


Рис. 3. Удельное изменение избыточной теплоты активации вязкого течения, обусловленное флюктуационной аморфной сеткой водородных связей, от молекулярного веса ( $M_\eta$ ) образцов (а) и от  $\lg M_\eta$  (б) в ДХЭ (1) и ДХЭ + 6% ДМФ (2)

оказывает влияния на характер этого возрастания (рис. 3). Рис. 3, а, может быть спрямлен (рис. 3, б) в диапазоне  $M_\eta > 3 \cdot 10^5$  в форме:  $d(\Delta U) / d(\text{МАК}, \%) = a \lg M - b$ , где  $a$  и  $b$  зависят только от состава растворителя. Такая зависимость, вообще говоря, представляется аномальной. Действительно, для образования бесконечной сетки с флюктуационными связями достаточно, чтобы каждая молекулярная цепь была соединена, по крайней мере, с двумя соседними. Критическая концентрация «спивок» по аналогии с обычными системами [13—14] может быть выражена соотношением  $c \sim M_\eta^{-1}$ .

Иными словами, удельное изменение прочности сетки, характеризуемое наклоном кривых на рис. 3, или прирост теплоты активации вязкого течения на моль звеньев МАК, должен был бы возрастать линейно с ростом молекулярного веса. Хотя мы не можем утверждать, что тенденция к насыщению выявляется на рис. 3, а достаточно определенно (потребовалось бы измерения при более высоком молекулярном весе), следует все же обратить внимание на некоторую аналогию этой кривой с кривыми нарастания абсолютных значений  $U$  для простых систем при относительно малых молекулярных весах. Как правило [11],  $U$  возрастает с молекулярным весом, стремясь к насыщению при значениях молекулярного веса и концентрации полимера, определяемых критическим соотношением  $(M_c)_{\text{кр}} = \text{const}$ . При этих критических значениях  $M_c$  происходит изменение закона для зависимости максимальной ньютонаской вязкости от  $\eta \sim M$  к  $\eta \sim M^3$ .<sup>4</sup> Вероятнее всего, хотя этот вопрос в настоящее время до конца не исследован, это критическое произведение характеризует переход от флюктуационной сетки с единичными контактами к сетке с пачечными контактами. Поскольку наша система (абсолютная концентрация достаточно мала) может трактоваться в терминах редкой упрочненной флюктуационной сетки и поскольку величина  $\Delta U$  имеет для нашей модели тот же смысл, что  $U$  для простых систем, полученный результат может быть интерпретирован как смещение диапазона зависимости  $U$  от  $M$  в сторону больших  $M$ .

Следующая очень грубая оценка иллюстрирует это. Для простой системы при концентрации 3 г/дл критический молекулярный вес должен быть, во всяком случае, больше, чем  $5,5 \cdot 10^6$  (поскольку для чистого ПММА вплоть до этого молекулярного веса  $U$  практически совпадает с  $U$  чистого растворителя). Неудивительно поэтому, что в случае сополимеров, где лишь небольшая доля от общего числа звеньев может принимать участие в образовании сетки, мы еще далеки от критического молекулярного веса. К этому следует добавить дополнительные затруднения к развертыванию молекулярных клубков из-за внутрицепных водородных связей. Эти затруднения не ослабеваю, а нарастают с увеличением молекулярного веса и уже сами по себе могут не только сдвинуть, но вообще сделать недостижимым критический молекулярный вес. Однако тенденция к увеличению степени свернутости макромолекул в системах с ограниченным содержанием ДМФ (что равноценно нарастанию с молекулярным весом диспропорции между числом внутри- и межцепных водородных связей) также могла бы без дополнительных предположений объяснить нелинейность вклада  $M$  в прочность второй сетки. Разумеется, этот вопрос нуждается в дальнейшем исследовании, хотя из приведенной дискуссии видно, что нелинейный рост  $\Delta U$  с  $M$  не столь неожидан.

Проведение реологических исследований на модельных системах, подобных описанной, в относительно разбавленных растворах позволяет, по-видимому, изучать свойства флюктуационных сеток с точечными контактами в чистом виде.

## Выводы

1. На шариковом вискозиметре Гепплера проведено исследование вязкого течения умеренно концентрированных растворов (3%) сополимеров метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) (до 20 мол. %) в смешанном растворителе дихлорэтан — диметилформамид при четырех степенях полимеризации ( $0,23, 0,85, 1,65$  и  $5,65 \cdot 10^4$ ) в интервале  $10-50^\circ$ .

2. При концентрации полимера 3 г/дл теплота активации вязкого течения полиметилметакрилата практически не зависит от состава растворителя и молекулярного веса полимера.

3. Избыточная теплота активации сополимеров, отражающая прочность и густоту аморфной флюктуационной сетки, является ярко выраженной функцией состава растворителя и мольного содержания МАК и молекулярного веса.

4. В исследуемой области молекулярных весов зависимость удельного изменения теплоты активации (на моль звеньев МАК) от степени полимеризации описывается в первом приближении логарифмическим законом, а не линейным, как это можно ожидать из теории, что объясняется, по-видимому, увеличением диспропорции между внутрицепными и межцепными водородными связями.

5. Наблюдаемое линейное возрастание теплоты активации с увеличением мольного содержания МАК при постоянном составе растворителя и степени полимеризации свидетельствует об однозначной корреляции между теплотой активации вязкого течения и прочностью сетки водородных связей.

6. Предлагаемая методика анализа поведения флюктуационных сеток, по-видимому, позволяет изучать их характеристики в чистом виде, исключая вклад ван-дер-ваальсовской сетки.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
14 III 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Панов, К. Е. Нордбек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 6, 47, 1964.
2. F. S. Glavis, J. Polymer Sci., 36, 547, 1959.
3. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд. «Наука», 1965, гл. 6.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд. «Наука», 1964, стр. 152.
5. А. Катчалский, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951.
6. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.
7. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 335, 1964.
8. Э. А. Пакшвер, А. И. Игнатова, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., 7, 1964, 1965.
9. И. Смейтек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 429, 1962.
10. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 136, 1962; А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Н. Траянова, Докл. АН СССР, 151, 140, 1963; А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. Хасина, Высокомолек. соед., 5, 432, 1963.
11. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, К. Г. Хабарова, Высокомолек. соед., 6, 1593, 1964.
12. С. Я. Френкель, A makromolekulák hidrodinamikai sajáságai, méretei, alakja és merevsége. Magyar Tudományos Akadémiai tudományok osztályának közleményei, 14, 63, 1960.
13. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3097, 1941.
14. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 12, 125, 1944.

## MOLECULAR WEIGHT DEPENDENCE OF FLUCTUATIONAL NETWORKS CHARACTERISTICS IN SOLUTIONS OF COPOLYMERS CAPABLE TO INTERCHAIN HYDROGEN BONDING

*Yu. N. Panov, S. Ya. Frenkel*

### S u m m a r y

The dependence of the molar activation energy of viscous flow ( $U$ ) on the molecular weight was investigated for a series of methyl methacrylate — methacrylic acid copolymers. As solvents were used ethylene dichloride — dimethyl formamide mixtures. For pure PMMA  $U$  is approximately constant in the whole MW and solvent composition range. On the contrary, for copolymers  $U$  depends both on MW and solvent composition and on MAC content. At a given MW and solvent composition the difference  $\Delta U = U$  (copolymer) —  $U$  (PMMA) varies linearly with the MAC content. The validity of copolymeric hydrogen bond forming systems for direct studies of fluctuational networks is discussed.