

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 9

УДК 541.64:539.107

ИЗУЧЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Т. И. Борисова, В. Н. Чирков

Понятие концентрированного раствора полимера объединяет системы с малым и большим содержанием растворителя, характерным для пластизифицированного полимера и для раствора соответственно, где разбавление допускает существование лишь незначительного числа контактов между индивидуальными макромолекулами. Структура, молекулярные взаимодействия и формы молекулярной подвижности в зависимости от концентрации полимера проходят все стадии от блочного состояния до раствора, причем, как показывают результаты экспериментальных исследований диффузии, вязкого течения [1—4], характеристики этих стадий не могут быть определены простой интерполяцией.

В предлагаемой работе сделана попытка подойти к исследованию строения и молекулярно-кинетических свойств концентрированных растворов полимеров диэлектрическим методом. Особенность использованного подхода заключается в том, что релаксирующими элементами в системе служат не макромолекула и ее отдельные участки, а полярные молекулы растворителя, внедренные в полимер.

Времена релаксации дипольной поляризации малых молекул, введенных в полимерную матрицу, зависят от их размеров и формы [5, 6]. Можно ожидать, что при соответствующем подборе низкомолекулярного растворителя изучение подвижности малых молекул способно представить информацию о состоянии растворителя (или пластификатора), а также и о состоянии полимерной среды в широкой области температур и концентраций.

Объектом исследования служила образующая раствор система анизол — полистирол (ПС). Формы молекулярной подвижности анизола в ПС методами диэлектрической и спин-решеточной релаксации были изучены ранее [7]. Задача данной работы состояла в установлении закономерностей изменения внутримолекулярной и молекулярной подвижности анизола в зависимости от его концентрации в системе диэлектрическим методом. Методика выполнения измерений и способ приготовления образцов использованы те же, что и в работе [7].

Результаты и их обсуждение

При содержании анизола от 7 до 69 мол. % зависимости $\epsilon' = \phi(T)$ и $\epsilon'' = \phi(T)$ характерны для аморфной гомогенной системы полимер — низкомолекулярное вещество, где имеют место три области релаксации дипольной поляризации [7]: дипольно-сегментальная релаксация макромолекул ПС, релаксация поляризации молекулы анизола при ее движении как целого в полимерной матрице (-70 — 120°) и релаксация поляризации, связанная с внутримолекулярной подвижностью метоксильных групп анизола (-140 — 170°).

При более высоком содержании анизола (69—96 мол. %) процесс дипольно-сегментальной релаксации макромолекул ПС, сдвигаясь в сторону низких температур, сливается со среднетемпературной областью дипольной релаксации системы и далее становится неотличимым от нее в данном диапазоне частот (рис. 1). Зависимости $\epsilon' = \varphi(T)$ и $\epsilon'' = \varphi(T)$ этих образцов осложнены влиянием кристаллизации анизола, которое проявляется как резкое (в пределах 1°) снижение величины ϵ' и изменение фактора потерь, причем температурное положение такого рода изменений не зависит от частоты. Факт кристаллизации пластификатора в полимере при содержании пластификатора выше некоторого критического описан в [8]. Кристаллизация анизола при понижении температуры наблюдается при -60 — -65° , т. е. значительно ниже температуры кристаллизации чистого анизола. Это не

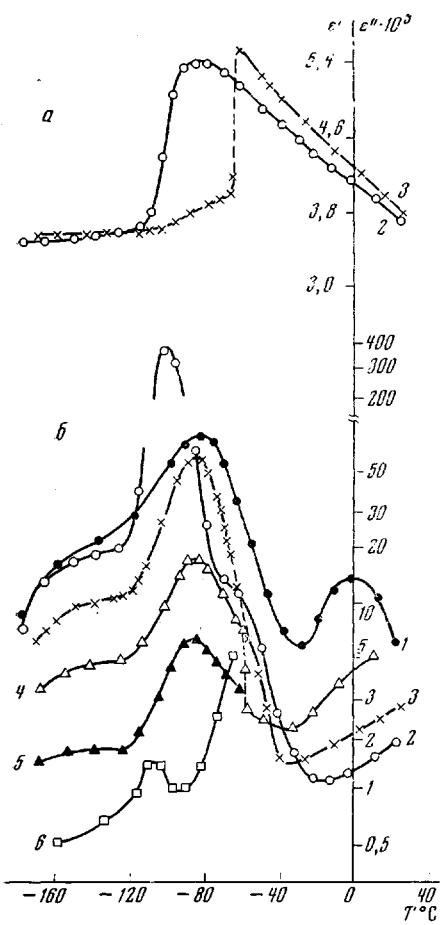


Рис. 1. Зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) системы ПС — анизол от температуры при содержании анизола 34 (1), 69 (2), 75 (3), 86 (4), 95 (5) и 100 мол. % (6). Частота 10 кГц

показывает, что температурное положение такого рода изменений не зависит от частоты. Факт кристаллизации пластификатора в полимере при содержании пластификатора выше некоторого критического описан в [8]. Кристаллизация анизола при понижении температуры наблюдается при -60 — -65° , т. е. значительно ниже температуры кристаллизации чистого анизола. Это не

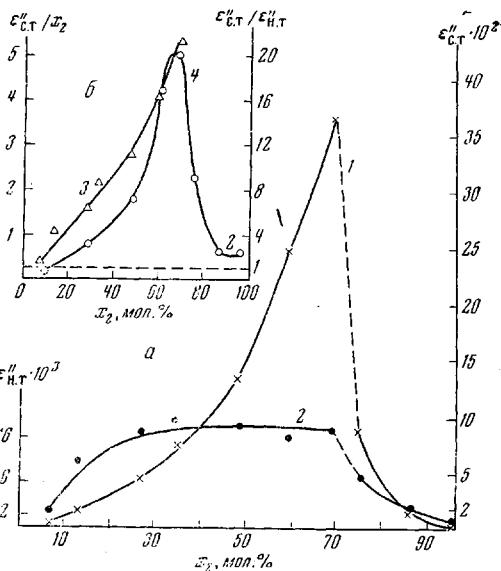


Рис. 2. Зависимость $\epsilon''_{\text{макс},\text{т}}$ (среднетемпературный процесс релаксации) (1) и $\epsilon''_{\text{макс},\text{н.т}}$ (низкотемпературный процесс релаксации) (2); $\epsilon''_{\text{макс},\text{т}}/x_2$ (3) и $\epsilon''_{\text{макс},\text{т}}/\epsilon''_{\text{макс},\text{н.т}}$ (4) от содержания анизола в ПС при 10 кГц

означает, однако, что присутствие макромолекул ПС изменило параметры кристаллической структуры анизола. В ходе нагревания системы с закристаллизовавшимся анизолом от -180 до 20° обратные эффекты, т. е. теперь уже возрастание ϵ' и ϵ'' , наступают при -37° и знаменуют плавление растворителя. Полимерная матрица, таким образом, затрудняет процесс кристаллизации, способствуя значительному (на 20 — 25°) перехлаждению анизола. Следует заметить, что наблюдаемая температура кристаллизации перехлажденного растворителя в данной системе совпадает с областью перехода полимерной матрицы в высокоэластическое состояние. Кристаллизации подвержены образцы, в которых процесс диполь-

но-сегментальной релаксации совмещен по температуре с релаксацией поляризации молекулы анизола как целого. Возможно, что начало сегментального движения макромолекулярной сетки способствует кристаллизации. Кристаллизация делает систему гетерогенной.

В системе с закристаллизовавшимся анизолом подвижность всей молекулы анизола и внутримолекулярное вращение группы OCH_3 , сохраняются, так как в ходе $\epsilon' = \phi(T)$ и $\epsilon'' = \phi(T)$ сохраняются соответствующие области ϵ''_{\max} и приращения ϵ' . Температурно-частотные координаты этих областей, а следовательно, и времена релаксации, не совпадают с таковыми для дипольного процесса в чистом кристаллическом анизоле. К тому же величины ϵ''_{\max} в рассматриваемых образцах превышают ϵ''_{\max} чистого кристаллического растворителя. Отсюда можно заключить, что наблюдаемые области дисперсии ϵ' и диэлектрической абсорбции связаны с оставшейся незакристаллизованной частью анизола.

Релаксационные диэлектрические потери в кристаллическом анизоле (рис. 1), вероятно, существуют и в кристаллическом растворителе в полимерной матрице, но они скрыты значительно более высокими потерями в незакристаллизованной части анизола.

Концентрационные зависимости величин ϵ''_{\max} (при постоянной частоте) обоих процессов релаксации некристаллического анизола в полимерной матрице показаны на рис. 2. С увеличением мольного содержания (x_2) анизола от 7 до 69 % величина ϵ''_{\max} , связанная с движением всей молекулы, медленно возрастает. Далее, в связи с кристаллизацией, в интервале 69—75 % наступает резкое падение ϵ''_{\max} , после которого ход кривой $\epsilon''_{\max} = \phi(x_2)$ приобретает характер плавного спада. Если считать, что ϵ''_{\max} пропорционален числу не входящих в кристаллические образования молекул анизола, то, экстраполируя линейно растущую ветвь кривой $\epsilon''_{\max} = \phi(x_2)$ в область x_2 69—96 % и сопоставив экстраполяционные величины ϵ''_{\max} с наблюдаемыми, можно грубо оценить долю незакристаллизованного раствора. Такая оценка показывает, что в образце с 75 мол. % анизола остается незакристаллизованным около 15 % растворителя, а в образце с 86 % — всего лишь 3 %.

Величина фактора потерь в максимуме, отнесенная к мольной доле анизола, т. е. ϵ''_{\max} / x_2 , не является постоянной в исследованной области концентраций анизола в ПС (рис. 2, б). Она линейно возрастает при значениях x_2 до 48 %, а затем ее увеличение становится более резким. Можно заключить, что рост величины ϵ''_{\max} связан не только с увеличением числа релаксаторов в единице объема, но и с сопутствующим изменением молекулярной структуры системы.

В зависимости $\epsilon''_{\max} = \phi(x_2)$ процесса внутримолекулярной поляризации (рис. 2, а) обнаруживается область возрастания ($x_2 = 7$ —30 %), которая переходит в плато ($x_2 = 30$ —69 %). При еще более высоком содержании анизола, когда последний частично кристаллизуется, наблюдается снижение значений ϵ''_{\max} , которое может быть приписано вымораживанию части релаксаторов данного вида.

Плато кривой 2 (рис. 2, а), т. е. подавление роста величин ϵ''_{\max} в области 30—69 % анизола в образце, вызвано увеличением вклада поляризационного процесса за счет ориентации молекулы как целого. На рис. 2, б представлено отношение максимальных значений факторов потерь средне- и низкотемпературной областей поляризации ($\epsilon''_{\max_{\text{с.т}}} / \epsilon''_{\max_{\text{н.т}}}$) в зависимости от содержания анизола в образце. Это отношение близко к 1 для образцов с малым количеством незакристаллизованного анизола, т. е. при $x_2 = 7$ —20 и 86—96 %, и увеличивается с ростом x_2 . Следовательно, роль внутримолекулярной подвижности в процессе дипольной поляризации анизола в среде полимера относительно велика, если амплитуда ориентационного движения всей молекулы ограничена. Такого рода

ограничения могут существовать как за счет полимерной матрицы (при малом содержании анизола), так и за счет закристаллизовавшейся части самого растворителя.

Некоторые количественные представления о заторможенности вращения всей молекулы анизола может дать фактор корреляции полярных групп Кирквуда (g). Фактор g был рассчитан как отношение квадратов эффективного дипольного момента молекулы анизола в полимере ($\mu_{\text{эфф}}$) и

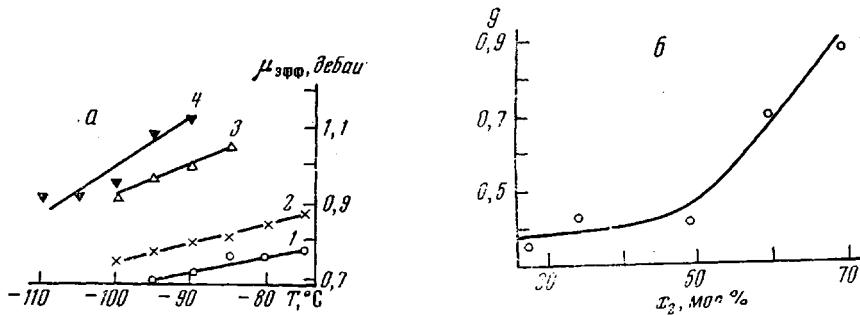


Рис. 3. Температурная зависимость эффективного дипольного момента анизола в ПС (а) при содержании анизола 27 (1), 34 (2), 59 (3) и 69 (4) мол.% и зависимости фактора корреляции g от x_2 в системе ПС — анизол при -90° (б)

дипольного момента той же молекулы в разбавленном растворе в неполярном растворителе при комнатной температуре μ_0 , μ_0 принят равным 1,19 дебай [9].

Для получения данных, необходимых при расчете $\mu_{\text{эфф}}$ молекулы анизола в ПС, были построены круговые диаграммы $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$ систем с 27—69 мол. % анизола. Значения ε_0 и ε_∞ , полученные экстраполяцией дуги круговой диаграммы к нулевой и бесконечно высокой частотам, использованы в формуле Фрелиха для эффективного дипольного момента полярной молекулы в неполярной среде

$$\mu_{\text{эфф}} = 1,28 \cdot 10^{-20} \sqrt{\frac{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)^2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho x_1} \cdot T},$$

где ρ — плотность смеси, M_1 и M_2 — молекулярные веса монозвена ПС и анизола, x_1 и x_2 — их мольные доли соответственно. Результаты расчета представлены в виде температурной зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ и зависимости фактора корреляции g от содержания анизола при -90° (рис. 3).

Эффективный дипольный момент возрастает с повышением температуры и с увеличением содержания анизола в системе. С ростом содержания анизола при $x_2 = 7$ —50% фактор g увеличивается на 10—12%, а затем в интервале $x_2 = 50$ —70% более чем удваивается.

При изучении растворов полярных полимеров или низкомолекулярных соединений, не склонных к образованию ассоциатов, в неполярном растворителе при исследовании сополимеров полярного и неполярного сомономеров было установлено, что увеличение содержания полярного компонента приводит к усилению заторможенности внутреннего вращения полярных групп, а следовательно, и к уменьшению фактора g [10, 11].

Уменьшение g отмечалось также под влиянием стерических факторов, когда заторможенность внутреннего вращения была вызвана ограничениями, вносимыми, например, со стороны метильной группы [12]. В рассматриваемом здесь твердом растворе увеличение содержания полярного анизола в неполярной среде влечет за собой повышение эффективного дипольного момента его молекул и рост фактора g . Следовательно, эффект усиления полярных взаимодействий между молекулами растворителя, который должен был уменьшить g , перекрыт действием других факторов,

ведущих к уменьшению корреляции полярных групп. Эти факторы, по-видимому, связаны с качественными изменениями в молекулярном распределении растворителя в полимерной матрице при увеличении содержания растворителя.

Дальнейший анализ молекулярного состояния полярного растворителя в неполярной полимерной матрице может быть проведен при рассмотрении таких кинетических характеристик как температура максимума

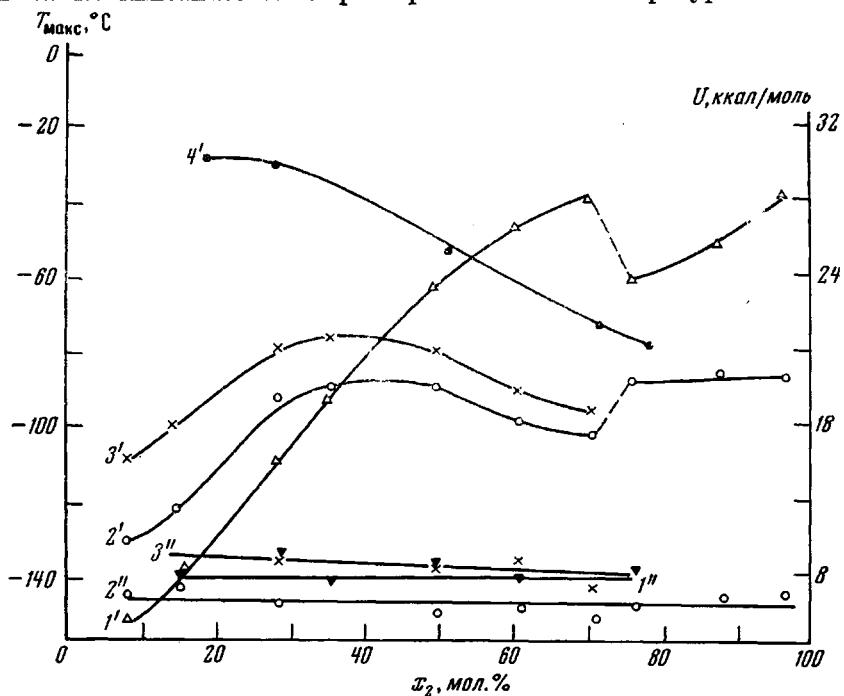


Рис. 4. Зависимости энергии активации ($1'$, $1''$) и температуры максимума фактора потерь ($2'$, $2''$, $3'$, $3''$) от содержания анизола в системе ПС — анизол при 10 ($2'$, $2''$) и 200 кг/м (3', 3''). $1'$ — $3'$ — средне- и $1''$ — $3''$ — низкотемпературная области релаксации; $4'$ — концентрационная зависимость температуры максимума обратного времени спин-решеточной релаксации, частота 18,6 Мгц

фактора потерь при данной частоте T_{\max} , наивероятное время релаксации τ и энергия активации U дипольной поляризации молекул анизола.

Значения U и T_{\max} в зависимости от x_2 приведены на рис. 4.

Для внутримолекулярного процесса дипольной поляризации характерно практическое отсутствие зависимости величин T_{\max} и U от концентрации растворителя (кривые $1''$ — $3''$). U составляет 8—9 ккал/моль. При переходе к x_2 более 69%, т. е. к системе с частично закристаллизовавшимся растворителем, кривая $T_{\max} = \varphi(x_2)$ не испытывает разрыва. В то же время указывалось, что ϵ''_{\max} в этой области x_2 прямо связан с количеством незакристаллизованного анизола в системе. Следовательно, процесс может рассматриваться как внутримолекулярная поляризация метоксильной группы анизола, которая имеет место только в некристаллическом состоянии растворителя. Времена релаксации и энергия активации этого процесса не зависят от количественного соотношения компонентов и связанных с ним структурных особенностей системы ПС — анизол.

В области релаксации дипольной поляризации молекулы анизола как целого T_{\max} при повышении содержания анизола от 7 до 35—40 мол. % увеличивается, проходит через максимум, а затем при $x_2 > 40\%$ уменьшается вплоть до момента кристаллизации растворителя в полимере. Наи-

более четко максимум $T_{\max} = \varphi(x_2)$ выражен при низкочастотных измерениях T_{\max} . При частоте 30 Гц, соответствующей частоте корреляции при исследовании тех же систем методом ЯМР (рис. 4, кривая 4) [7], T_{\max} обратного времени спин-решеточной релаксации такого же процесса обнаруживает лишь уменьшение с ростом x_2 .

Энергия активации дипольной поляризации молекулы анизола как целого в области x_2 от 7 до 70% возрастает. Значения U доходят до 28 ккал/моль и по своей величине близки к энергии активации трансляционной диффузии малых молекул в полимере [13].

Фазовый переход в растворителе вносит прерывность в кривые $T_{\max} = \varphi(x_2)$ и $U = \varphi(x_2)$. T_{\max} и U , относящиеся к поляризации молекулы анизола как целого, а следовательно, и подвижность не вошедшего в кристаллическую структуру растворителя, отличаются от T_{\max} и U , характерных для образцов с малым содержанием анизола, количественно равным, в соответствии с оценкой, проведенной выше, незакристаллизованной части растворителя при больших x_2 .

Таким образом, во всем интервале концентраций компонентов в системе ПС — анизол растворитель (или его некристаллизующаяся часть) имеет структуру, отличную от структуры чистого жидкого анизола. Отличия вносит присутствие полимерного компонента. Следует отметить, что в широком интервале x_2 строение самой полимерной матрицы претерпевает серьезные изменения: введение растворителя уменьшает число захлестов полимерных цепей, т. е. уменьшает густоту макромолекулярной сетки ПС [2]. При этом меняется баланс взаимодействий типа полимер — полимер, полимер — растворитель и растворитель — растворитель, а следовательно, и локальное сопротивление среды движению внедренных в нее малых молекул.

В качестве одного из возможных объяснений концентрационных закономерностей изменения U , T''_{\max} , ϵ''_{\max} / x_2 и g можно предположить наличие тенденции молекул растворителя к частичной ассоциации внутри полимерной матрицы.

Выходы

1. Изучение подвижности малых полярных молекул, внедренных в полимерную матрицу, дает возможность получения информации о молекулярно-кинетических свойствах и молекулярном распределении растворителя в концентрационных растворах полимеров методом диэлектрической релаксации.

2. При содержании анизола до 70 мол. % температурные зависимости диэлектрических потерь и проницаемости описывают гомогенную аморфную систему полимер — растворитель. При большем содержании анизола фиксируется образование гетерогенной системы, которая образуется вследствие частичной кристаллизации растворителя при низких температурах. Наблюдаемая дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости обусловлена незакристаллизованной частью анизола.

3. Времена релаксации и энергия активации поляризации анизола, связанной с внутримолекулярной формой его подвижности, не зависят от количественного соотношения компонентов в системе.

4. Сложный характер концентрационной зависимости релаксационных характеристик процесса, обусловленного движением молекулы анизола как целого, отражает существенные изменения в молекулярной структуре системы. Полимерная матрица тормозит движение молекул растворителя во всем интервале исследованных концентраций раствора. Молекулы анизола проявляют тенденцию к образованию частичных ассоциатов внутри полимерной матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Vagge, *J. Phys. Chem.*, **61**, 178, 1957.
 2. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. С. Луцкий, Н. Е. Беркович, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., **A10**, 2044, 1968.
 3. Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., **2**, 854, 1960.
 4. А. А. Тагер, А. И. Подлесник, М. В. Цилипогкина, Л. В. Адамова, А. А. Бахарева, Л. В. Демидова, Высокомолек. соед., **A12**, 1320, 1970.
 5. M. Davies, A. Edwards, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2163, 1967.
 6. M. Davies, J. Swain, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 42, 1968.
 7. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., **A14**, 1240, 1972.
 8. И. Б. Рабинович, Л. Я. Мартыненко, Ю. В. Овчинников, Высокомолек. соед., **B12**, 691, 1970.
 9. D. B. Farmer, S. Walker, *J. Canad. Chem.*, **47**, 4645, 1969.
 10. G. Oster, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2036, 1946; *Bull. Soc. chim. France*, 353, 1949.
 11. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Ж. техн. физики, **27**, 692, 1957.
 12. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., **B9**, 162, 1967.
 13. В. Е. Древаль, А. А. Тагер, А. С. Фомина, Высокомолек. соед., **5**, 1404, 1963.
-

STUDY OF THE MOBILITY OF SOLVENT MOLECULES IN A POLYMER MATRIX BY MEANS OF DIELECTRIC RELAXATION

T. I. Borisova, B. N. Chirkov

Summary

The temperature-frequency dependences of the complex dielectric permeability of concentrated polystyrene solutions in anisole have been studied. At anisole content up to 70 mol.%, the solution is an amorphous homogeneous system up to -180° . A solution with a higher anisole concentration is capable of supercooling, but crystallizes partially at $-60 \div -65^{\circ}$. The parameters of the relaxation process, which is associated with the intramolecular mobility of anisole, do not depend on the quantitative polymer/solvent ratio in the system. Analysis of the characteristics of the relaxation region of dipole polarization of anisole molecules points to qualitative changes in the molecular structure of the system depending on the components ratio. The polymeric matrix hinders the motion of an anisole molecule over the whole solvent concentration range in the system (7–96 mol.%). Anisole shows a tendency to form partial associates inside the polymer matrix.
