

Выходы

1. Обнаружено значительное уменьшение энергии активации процесса дипольно-сегментальной релаксации при одновременном повышении температуры стеклования аморфной фазы при кристаллизации полиэтилентерефталата.

2. Высказано предположение, что уменьшение энергии активации связано с ослаблением кооперативности процесса дипольно-сегментальной релаксации с ростом кристалличности полимера.

3. Экспериментально подтвержден факт совпадения температур структурного стеклования с температурами максимумов тангенса угла диэлектрических потерь в исследованной области молекулярной релаксации, определенными из условия, что при этих температурах наиболее вероятное время релаксации $\tau = 1$ сек., — явление, аналогичное совпадению при соответствующих условиях температур структурного и механического стеклования.

4. Показано, что кристаллизация приводит к уменьшению коэффициента линейного термического расширения полиэтилентерефталата.

Поступила в редакцию
20 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, изд-во «Химия», 1970, стр. 226.
2. В. И. Бекичев, Г. М. Бартеев, Высокомолек. соед., А12, 1240, 1970.
3. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., 1, 29, 1959.
4. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельман, Высокомолек. соед., 2, 285, 1960.
5. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Ж. техн. физики, 26, 1723, 1956.
6. Б. И. Сажин, М. П. Эйдельман, Е. И. Белосудцева, С. П. Черкасов, В. А. Гребенщикова, Пласт. массы, 1965, № 10, 25.
7. Г. М. Бартеев, Строение и механические свойства неорганических стекол, Стройиздат, 1966, стр. 43.
8. Г. П. Михайлов, Сб. Релаксационные явления в твердых телах, изд-во «Металлургия», 1968, стр. 76.

УДК 541.64:539.107

МОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В РАСТВОРАХ

*A. B. Геворкян, L. X. Симонян, H. A. Геворкян,
H. A. Адамян*

Исследование фазового равновесия растворов поливинилметилового эфира (ПВМЭ) в воде показали, что бинодали диаграмм состояния и их молекулярно-весовая зависимость довольно слажены [1], что, по-видимому, обусловливается образованием наряду с межмолекулярными водородными связями полимер — растворитель, также и внутримолекулярных, по-разному оказывающихся на размерах макромолекул ПВМЭ при их тепловом разрушении. При этом необходимо иметь в виду возможность проявления некоторой кооперативности в образовании внутримолекулярных водородных связей [2].

Данная работа проведена с целью установления природы водородных связей, характера их разрушения и влияния специфического взаимодействия полимер — растворитель на конформацию макромолекул ПВМЭ в растворах.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исходные образцы полимера были получены блочной полимеризацией (в запаянных ампулах) в атмосфере азота при комнатной температуре. В качестве катализатора было использовано хлористое олово.

Фракционирование ПВМЭ ($M_w = 66 \cdot 10^3$) проводили из 3%-ного бензольного раствора n -октаном при 20° . Так как рассматриваемый нами диапазон молекулярных весов ограничивает корректное применение методики светорассеяния разбавленных растворов полимеров, то молекулярные веса ПВМЭ определяли из измерений характеристической вязкости растворов в бензоле (30°), используя уравнение [3]

$$[\eta] = 7,6 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0,60}$$

Характеристическую вязкость растворов фракций определяли с помощью модифицированного вискозиметра типа Уббелоде со временем истечения для бензола $\tau \sim 100$ сек. Очистку и приготовление растворов проводили согласно ранее описанной методике [4].

Для выявления природы водородных связей и характера их разрушения в водных растворах ПВМЭ варьировалось количество тиомочевины, являющейся сильным акцептором водородных связей. Для исследования зависимости $[\eta]/c$ от c в водных растворах тиомочевины были приготовлены 1%-ные растворы ПВМЭ с концентрацией тиомочевины от 0,1 до $3,0 M$. Данную зависимость исследовали при различных значениях температур (20° , 25° и 30°), что в свою очередь вносит дополнительный вклад в разрушение водородных связей.

Характер молекулярно-весового распределения ПВМЭ, выявленный в результате фракционирования исходного образца ПВМЭ, иллюстрирован на рис. 1.

Зависимость $[\eta]$ фракций ПВМЭ в воде (20°) от молекулярного веса изображена на рис. 2, *a* в двойном логарифмическом масштабе, которая удовлетворительно описывается соотношением типа Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = 9,55 \cdot 10^{-3} \bar{M}^{0,35}$$

Полученное значение $a < 0,5$ обусловливается образованием в исследуемой нами системе внутримолекулярных водородных связей, что под-

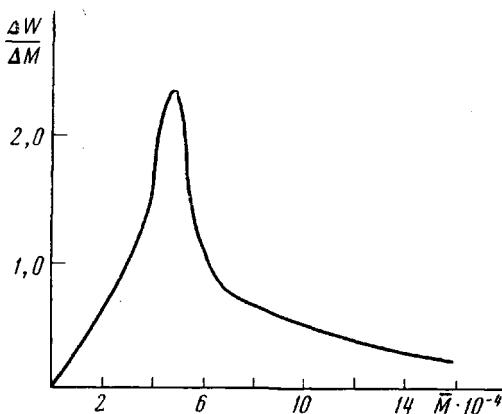


Рис. 1. Характер молекулярно-весового распределения ПВМЭ

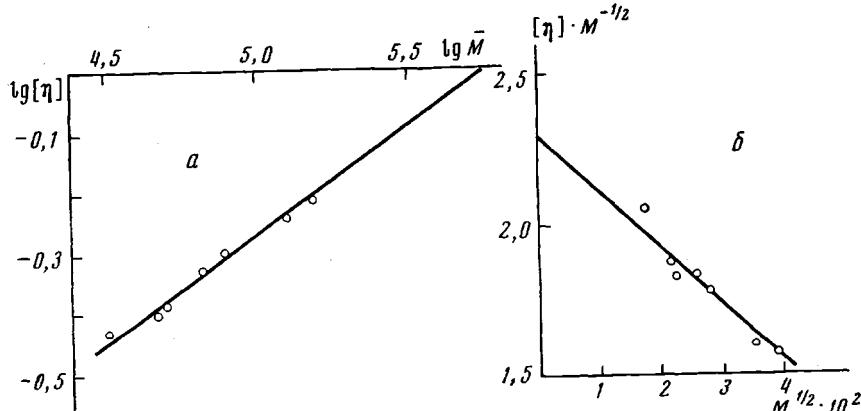


Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}$ (*a*) и $[\eta] \cdot M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ (*b*) для фракций ПВМЭ в воде

тврждается также данными по ИК-спектроскопии для молекулярных цепей как с гидроксильными, так и эфирными группами [5]. Возникновение внутримолекулярных водородных связей может привести к образованию более складчатой структуры макромолекул, подобно «вулканизационной» сетке («замороженная» конформация клубка) [2], что и приводит к дополнительному сжатию макромолекул, в результате которого ее размеры растут с молекулярным весом значительно медленнее, чем $M^{1/2}$. С другой стороны, уменьшение показателя степени a в уравнении Марка —

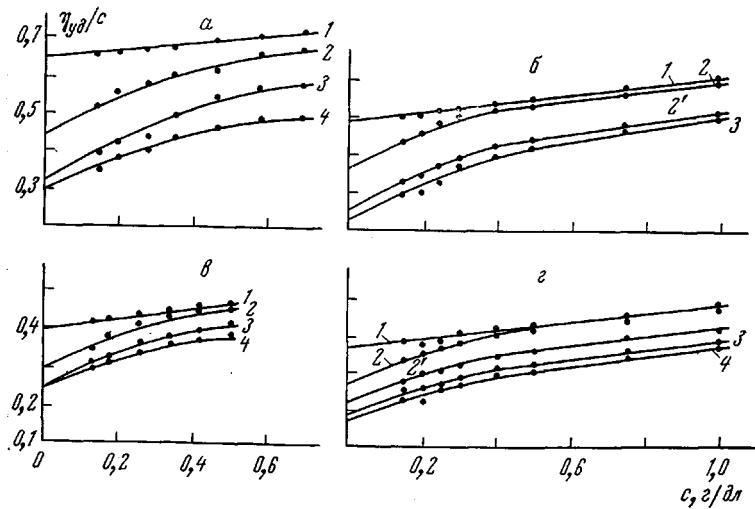


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости водных растворов ряда фракций ПВМЭ от количества тиомочевины при 20 (а, б); 25 (с); 30° (д) и $\bar{M} \cdot 10^4 = 12,6$ (а); 7,94 (б); 5,0 (с) и 7,1 (д):

1 — вода; 2—4 — концентрация тиомочевины 0,1 (2); 0,5 (2'); 1,0 (3) и 2,5 моль/л (4)

Куна — Хаувинка можно приписать проявлению специфического взаимодействия полимер — растворитель, в данном случае образованию межмолекулярных связей ПВМЭ с водой.

Заметим, что данная система, характеризующаяся нижней критической температурой смешения полимер — растворитель, имеет θ -температуру, незначительно превышающую комнатную (30°).

На основании полученных данных по характеристической вязкости водных растворов фракций были вычислены «невозмущенные размеры» макромолекул ПВМЭ методом экстраполяции от неидеальных растворителей, предположенным в [6] (рис. 2, б). Следует, однако, отметить, что такая оценка несколько приближенна, поскольку данная экстраполяция справедлива лишь для неструктурирующихся полимерных систем. Тем не менее полученное значение конформационного параметра $K_\theta = 2,3 \cdot 10^{-3}$ и соответственно относительные невозмущенные размеры

$$\sigma = \frac{\overline{(h^2)}_0^{1/2}}{\overline{(h)}_f^{1/2}} = \frac{0,93 \sqrt{M} \text{ \AA}}{0,398 \sqrt{M} \text{ \AA}} = 2,34$$

согласуются с изложенным выше обсуждением о структурной жесткости молекулярных цепей ПВМЭ.

На рис. 3 приведена концентрационная зависимость приведенной вязкости водных растворов ряда фракций ПВМЭ в зависимости от количества тиомочевины при различных температурах. Для сравнения приведены также кривые η_{sp}/c для растворов без тиомочевины. Как видно из

рисунка, добавление всего лишь $0,1 M$ количества тиомочевины приводит к заметному уменьшению $[\eta]$, значительное влияние на изменение $[\eta]$ оказывает также вариация температуры и молекулярного веса исследованных фракций.

Следует подчеркнуть, что эффект понижения $[\eta]$ является результатом конкурирующих факторов — разрушения межмолекулярных водородных связей, способствующего агрегации макромолекул (т. е. уменьшению размеров молекулярных клубков), и разрушения внутримолекулярных водородных связей, приводящего к разворачиванию макромолекул в растворах. В связи с этим уместно отметить, что обсуждение экспериментальных данных по исследованию ассоциации молекул полиэтиленгликоля, приведенное в недавно опубликованной работе [7], несколько сомнительно.

В действительности, анализ приведенных зависимостей свидетельствует о том, что в области $c \rightarrow 0$ превалирует эффект разрушения межмолекулярных водородных связей. С увеличением концентрации растворенных макромолекул все больше сказывается конкурирующее влияние разрушения внутримолекулярных водородных связей и приводит к значительному сглаживанию или вовсе выпрямлению конформационной зависимости приведенной вязкости.

Выходы

1. Рассмотрены молекулярная ассоциация и конформационные свойства поливинилметилового эфира (ПВМЭ) в водных растворах.
2. Показано, что возникновение внутримолекулярных и межмолекулярных (полимер — растворитель) водородных связей приводит к образованию более складчатой, «замороженной» клубковой конформации, в результате чего размеры макромолекул растут с молекулярным весом значительно медленнее, чем $M^{1/2}$.
3. Зависимость Марка — Куна — Хаувинка для данной системы полимер — растворитель выражается следующим уравнением: $[\eta] = 9,55 \cdot 10^{-3} M^{0,35}$.
4. Выявлены природа водородных связей и характер их разрушения вариацией количества тиомочевины ($0,1$ — $3 M$) и температуры водных растворов ряда фракций ПВМЭ.

ВНИИПолимер

Поступила в редакцию
20 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, Н. А. Геворкян, Г. А. Чухаджян, Высокомолек. соед., Б14, 745, 1972.
2. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962; Ю. Н. Панов, С. А. Агранова, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 30, 269, 1968.
3. I. A. Manson, G. I. Argue, Makromolek. Chem., 37, 187, 1960.
4. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 75, 1966.
5. T. Uchida, Y. Kurita, N. Koizumi, M. Kubo, J. Polymer Sci., 21, 313, 1956.
6. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
7. A. Sarkar, K. Chosh, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 236, 140, 1970.