

2. Показано, что на кривой изменения среднедифракционного радиуса сферолитов наблюдается осцилляция, обусловленная конкуренцией роста и появления новых сферолитов. Скорость роста степени кристалличности на участке осцилляции уменьшается.

3. Получено эмпирическое соотношение, удовлетворительно воспроизводящее экспериментальную зависимость изменения среднедифракционного радиуса сферолитов во времени.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
2. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
3. Т. И. Соголова. Механика полимеров, 1965, № 1, 1.
4. Р. Х. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия», 1967.
5. Б. М. Горелик, П. М. Горбунов, М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., 6, 321, 1964.
6. В. Г. Баранов, П. А. Безирганян, К. А. Гаспарян, Ю. А. Ралян, Изв. АН АрмССР, Физика, 5, 47, 1970.
7. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., 31, 1873, 1960.
8. С. Я. Френкель, Т. М. Волков, В. Г. Баранов, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., 7, 854, 1965.
9. J. Shimek, F. Muller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 234, 1092, 1969.
10. Л. Н. Манделькери, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
11. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, «Мир», 1968.

УДК 541.(64+24):547.39

ВЗАЙМОСВЯЗЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ С ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРОЙ ИХ ЦЕПЕЙ

Ю. Н. Панов, Н. Т. Куралова, С. Я. Френкель

В методе вариации состава смешанного растворителя [1], компоненты которого взаимодействуют избирательным образом со звеньями макромолекулярных цепей дифильных сополимеров, кроются широкие возможности для изучения как структуры и реологического поведения концентрированных растворов полимеров [2—4], так и особенностей гидродинамического поведения изолированных макромолекул в разбавленных растворах [5, 6]. В частности, ранее было установлено [5], что у сополимера метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) в смешанном растворителе дихлорэтане (ДХЭ) и диметилформамиде (ДМФА) наблюдается поджатие клубков, прогрессирующее с ростом молекулярного веса и мольного содержания МАК в макромолекулах. Эффекты поджатия уменьшаются с увеличением концентрации ДМФА в растворителе и при некотором критическом значении состава растворителя полностью исчезают. (Сравнение делается с гомополимером MMA той же степени полимеризации.)

Наблюдаемые изменения конформации макромолекулярных клубков обусловливаются смещением динамического равновесия между распадом и образованием внутрицепных водородных связей в сторону распада за счет возникновения контактов полимер — растворитель. Примечательно, что для серии сополимеров со статистическим распределением звеньев МАК вдоль полимерной цепи при различных степенях полимеризации \bar{P}_n и составах изменение гидродинамического объема в функции от состава растворителя можно представить в виде обобщенной кривой в координатах

$$\frac{[\eta]_{\text{ПММА}} - [\eta]_{\text{СП}}}{[\text{МАК, мол. \%}] \bar{P}_n} \quad \text{от.} \quad \frac{[\text{ДМФА, об. \%}]}{[\text{МАК, мол. \%}]},$$

где $[\eta]_{\text{ПММА}}$ и $[\eta]_{\text{СП}}$ — характеристические вязкости полиметилметакрилата и сополимера соответственно, $[\text{МАК}, \text{моль. \%}]$ — мольное содержание МАК в сополимере, $[\text{ДМФА}, \text{об. \%}]$ — объемное содержание ДМФА в ДХЭ. Приведенная закономерность справедлива для сополимеров, полученных кислотным гидролизом [7].

В настоящей работе для установления влияния структуры цепей на гидродинамическое поведение сополимеров в аналогичных условиях исследованы сополимеры, полученные непосредственно радикальной сополимеризацией двух мономеров, и произведен общий анализ применимости некоторых рутинных гидродинамических подходов к дифильным сополимерам.

Экспериментальная часть

Сополимеры MMA и МАК с различной P_n получали радикальной сополимеризацией MMA и МАК при 60° в их растворе в ацетоне (1:1) в присутствии 0,01—0,4 г/дл динитрила азоизомасляной кислоты.

P_n образцов определяли по характеристическим вязкостям в смешанном растворителе по ранее описанной методике [5]. Растворители очищали стандартными методами. При расчетах характеристических вязкостей использовали метод экстраполяции по Хеллеру [8]. Вязкости измеряли на вискозиметре Уббелоде при градиентах скорости для чистого растворителя 500 сек^{-1} .

В дальнейшем образцы сополимеров обозначены следующим образом: СП ($\bar{P}_n / [\text{МАК}, \text{моль. \%}]$), например СП ($10^4 / 5$), что соответствует $\bar{P}_n = 10^4$ и $[\text{МАК}, \text{моль. \%}] = 5$. Сополимеры, полученные кислотным гидролизом [5], обозначаются СП *.

Результаты и их обсуждение

Зависимости характеристических вязкостей сополимеров от состава смешанного растворителя ДХЭ + + ДМФА в приведенных координатах представлены на рис. 1. Во всех случаях эффект поджатия полимерного клубка, отнесенный к общему числу звеньев в полимерной молекуле, т. е. к произведению мольного содержания МАК на \bar{P}_n в растворителе заданного состава не зависит ни от \bar{P}_n , ни от мольного содержания МАК [5].

По мере увеличения содержания ДМФА в растворителе этот эффект, т. е. $\Delta[\eta]$, уменьшается и исчезает при некотором критическом содержании ДМФА: $[(\text{ДМФА}, \text{об. \%}) / (\text{МАК}, \text{моль. \%})] = 0,6$. Различие между двумя кривыми на рис. 1 определяется лишь методом получения образцов, а именно верхняя кривая соответствует сополимерам, полученным кислотным гидролизом, а нижняя — радикальной сополимеризацией.

Аналитическое выражение для обобщенных кривых, как показывает простейший анализ, имеет вид

$$Y = \frac{a}{b + X} + c, \quad (1)$$

где $Y = ([\eta]_{\text{ПММА}} - [\eta]_{\text{СП}}) / [\text{МАК}, \text{моль. \%}] \cdot \bar{P}_n$ — приведенная характеристическая вязкость $[\eta]_{\text{пр}}$, $X = [\text{ДМФА}, \text{об. \%}] / [\text{МАК}, \text{моль. \%}]$, причем

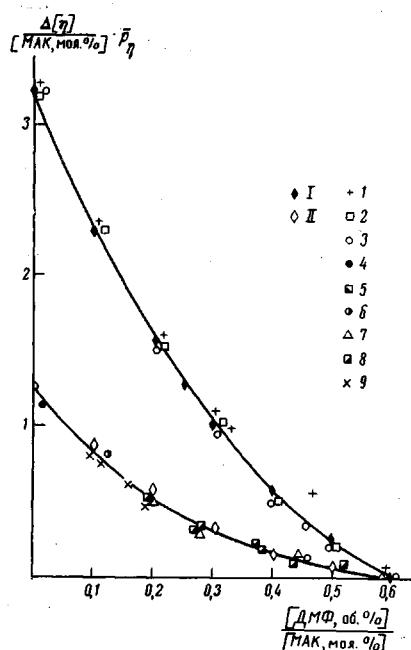


Рис. 1. Зависимость $[\eta]_{\text{пр}}$ от состава смешанного растворителя ДХЭ + + ДМФА в обращенных координатах для сополимеров MMA и МАК:
I и II — аналитические данные: 1 — СП* ($2,6 \cdot 10^4 / 8,5$), 2 — СП* ($1,6 \cdot 10^4 / 5,1$), 3 — СП* ($3,8 \cdot 10^4 / 2,5$), 4 — СП ($10^5 / 1,5$), 5 — СП ($6 \cdot 10^4 / 2$), 6 — СП ($2 \cdot 10^4 / 2$), 7 — СП ($1,2 \cdot 10^5 / 5$), 8 — СП ($6 \cdot 10^4 / 3$), 9 — СП* ($3,6 \cdot 10^4 / 7$) (верхняя кривая — сополимеры, полученные кислотным гидролизом ПММА, нижняя — радикальной сополимеризацией)

для сополимеров, полученных кислотным гидролизом, $a = 2,38$, $b = 0,423$ и $c = -2,33$, тогда как для второй серии сополимеров $a = 0,87$, $b = 0,423$ и $c = -0,85$.

Сохранение качественной закономерности изменения $[\eta]_{\text{пр}}$ с составом смешанного растворителя указывает, что во всех случаях относительное набухание клубков полимерных цепей можно объяснить избирательной сольватацией ДМФА, приводящей к замене внутрицепных водородных связей типа полимер — полимер на связи полимер — растворитель. Общее количество ДМФА, требуемое для полной компенсации эффектов поджатия, не зависит от типа сополимеров, а определяется лишь средним содержанием МАК в цепи ($b = 0,423$ в обоих случаях). Наблюдаемые различия

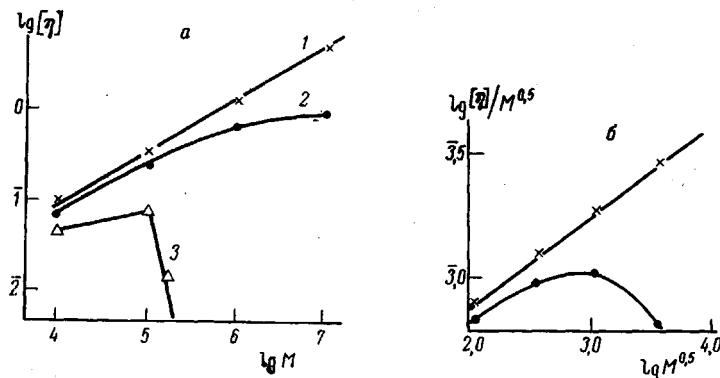


Рис. 2. Расчетная зависимость $[\eta]$ от молекулярного веса (a) и построение по Штокмайеру — Фиксману (б) для ПММА (1), сополимера с 2,5 (2) и 10 мол.% МАК (3) в ДХЭ

в абсолютных значениях $[\eta]_{\text{пр}}$ могут быть объяснены только различным характером распределения звеньев МАК вдоль полимерной цепи. В случае кислотного гидролиза наиболее вероятным является равномерное распределение (чисто статистическое). С другой стороны, процесс сополимеризации мономеров с различными относительными активностями ($r_1 = 0,56$ и $r_2 = 1,5$) обусловливает с большей вероятностью, чем в первом случае, образование диад и триад [9].

Для уяснения этого конфигурационного эффекта * обратимся к понятиям квазишповок полимерных звеньев в клубке. Очевидно, что два или три рядом расположенных звена МАК могут образовать фактически лишь одну связь с далекой вдоль цепи эфирной или карбоксильной группой. Отсюда и получается, что у сополимеров, полученных прямой сополимеризацией, эффективность поджатия клубков понижена относительно сополимеров первого типа. В принципе, подобного рода сравнения могут в дальнейшем явиться качественным тестом на конфигурационную неоднородность сополимерных цепей.

Таким образом, степень относительного сжатия клубков определяется произведением $[\text{МАК, мол. \%}] \bar{P}_n$, т. е. общим числом звеньев МАК в рассматриваемой цепи. Исходя из этого, можно легко показать, что такие широко распространенные методы обработки вискозиметрических данных, как уравнение Марка — Куна — Хаувинка [10] или Штокмайера — Фиксмана [11], вообще не могут быть применены к системам дифильный сополимер — смешанный растворитель, способный к избирательным взаимодействиям.

* Напомним, что композиционная неоднородность сополимеров складывается из двух функций: собственно неоднородность — различие при прочих равных условиях относительного содержания сомономеров в цепях и конфигурационная неоднородность — различие чередования сомономерных звеньев при одинаковом составе.

Посредством несложных преобразований формулы (1) легко показать, что

$$[\eta]_{\text{сп}} = K_1 \bar{M}_n^a - K_2 \bar{M}_n, \quad (2)$$

причем константа K_2 пропорциональна [МАК, мол. %], \bar{M}_n — средневязкостный молекулярный вес, K_1 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Марка — Куна — Хаувинка. Для случая чистого ДХЭ и чистого ПММА ($a = 0,68$ [10] и $K_2 = 0$) формула (2) принимает обычный для уравнения Марка — Куна — Хаувинка вид. При увеличении содержания МАК в сополимере на зависимости $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_n$ возникают прогрессирующие нелинейности, что и проиллюстрировано рис. 2, а. Аналогичные искривления, естественно, должны возникать и при попытках экстраполяции к θ -размерам по Штокмайеру — Фиксману (рис. 2, б). Таким образом, очевидно, что для дифильных сополимеров постоянного состава в смешанных растворителях, способных к избирательным взаимодействиям, бесмысленно пытаться получить зависимости между характеристической вязкостью и молекулярным весом типа уравнения Марка — Куна — Хаувинка.

Выводы

1. Изучены зависимости характеристических вязкостей двух серий сополимеров метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) (до 10 мол. %) от состава смешанного растворителя и показано, что полученные данные могут быть представлены в виде обобщенных кривых.

2. Сополимеры со статистическим распределением звеньев МАК вдоль полимерной цепи отличаются своим поведением от сополимеров, в цепях которых присутствуют диады, триады и т. д. У второго типа сополимеров эффекты поджатия клубков, связанные с образованием внутрицепных водородных связей, существенно ниже, поскольку рядом стоящие звенья МАК могут образовать лишь одну квазисшивку в клубке (вклад в поджатие клубков вносят взаимодействия дальнего порядка).

3. Анализ полученных общих закономерностей позволяет установить, что такие широко распространенные методы обработки экспериментальных данных, как построение по Штокмайеру — Фиксману или по Марку — Куна — Хаувинку, не применимы к системам дифильный сополимер — смешанный растворитель, способный к избирательным взаимодействиям, поскольку конформация клубка является сильной функцией молекулярного веса.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 429, 1962.
2. Ю. Н. Панов, К. Е. Нордбек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 6, 47, 1964.
3. Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А9, 937, 1967.
4. Ю. Н. Панов, А. Я. Малкин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А9, 2381, 1967.
5. Н. Т. Куралова, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б11, 428, 1969.
6. Ju. N. Ранов, O. Quadrat, N. Bohdaneckí, Europ. Polymer J., 4, 661, 1968.
7. F. C. Glavis, J. Polymer Sci., 36, 547, 1959.
8. W. Heller, J. Colloid Sci., 9, 547, 1954.
9. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Поведение макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
11. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.