

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ
ПОДВИЖНОСТЬ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ
ПОЛИМЕРА

Л. П. Бубнова, Л. Л. Бурштейн, Б. П. Штаркман

Исследована молекулярная подвижность полярных групп в растворах поли-*n*-хлорстиrolа в двух различных по термодинамическому качеству растворителях: «хорошем» — толуоле и «плохом» — изопропилбензоле. Показано, что в области высококонцентрированных растворов параметры молекулярной подвижности определяются только объемной долей полимера в растворе и не зависят от термодинамического качества растворителя. Влияние качества растворителя проявляется в области умеренно концентрированных растворов при $\varphi_2 < 0,4$. При этом молекулярная подвижность в хорошем растворителе больше, чем в плохом. Различие в концентрационной зависимости параметров, характеризующих молекулярную подвижность в двух растворителях, позволили сделать определенные заключения о структуре растворов в этой области концентраций.

Одним из наиболее интересных аспектов при исследовании концентрированных растворов полимеров является установление взаимосвязи между свойствами разбавленных растворов, где исследуются изолированные макромолекулы, и блочными системами, в которых межмолекулярное взаимодействие существенно влияет на различные структурные параметры.

Исследование релаксации дипольной поляризации позволяет получить информацию о молекулярной подвижности и молекулярном взаимодействии. Изменение параметров, получаемых из этих исследований, при переходе от разбавленных к концентрированным растворам является отражением структурных особенностей этих систем. Так, в работе [1], где исследовалась релаксация дипольной поляризации полибутилметакрилата в толуоле в широком диапазоне концентраций от разбавленных растворов до пластифицированных систем, было показано сильное влияние межцепного взаимодействия на молекулярную подвижность боковых полярных групп макромолекулы.

В настоящее время большое внимание уделяется вопросу о влиянии термодинамического качества растворителя на молекулярное взаимодействие и

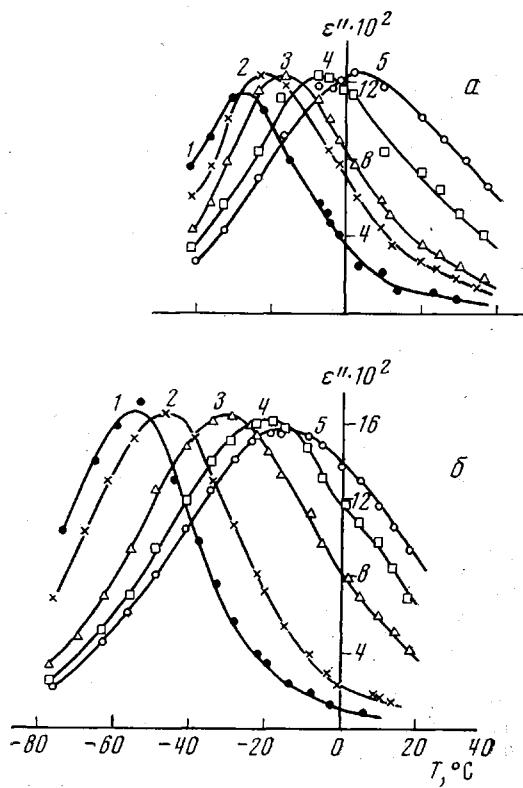


Рис. 1. Зависимость ϵ'' от температуры в растворах ППСХ в ИПН (а) и в толуоле (б) при $\varphi_2=0,19$ и $f \cdot 10^{-4}=7$ (1); 18 (2); 31 (3); 80 (4) и 170 г/г (5)

и структуру растворов. Усиление внутрицепного взаимодействия в плохих по термодинамическому качеству растворителях в разбавленных растворах отмечалось как при исследовании методом релаксации дипольной поляризации [2], так и поляризованной люминесценции [3]. В то же время, несмотря на большое число работ по исследованию вязкости концентрированных растворов в плохих и хороших растворителях [4–6], влияние термодинамического качества растворителя на молекулярную подвижность в концентрированных растворах, т. е. в системах с сильным межцепным взаимодействием, до сих пор почти не изучено. Первая попытка в этом направлении предпринята в работе [7], где, однако, рассматривались системы в сравнительно узком диапазоне концентраций (объемная доля полимера в растворе $\varphi_2 = 0,6 - 1$).

В данной работе с целью выяснения влияния термодинамического качества растворителя на молекулярную подвижность и молекулярное взаимодействие в концентрированных растворах изучены системы, включающие широкий диапазон концентраций полимера в растворе, что позволяет рассмотреть как свойства умеренно концентрированных растворов, так и пластифицированных систем.

Экспериментальная часть

Исследовали релаксацию дипольной поляризации нефракционированного полипропиленового хлорстиrola (ППХС) с молекулярным весом 10^6 , получение которого описано в [2]. Влияние термодинамического качества растворителя на молекулярную подвижность в разбавленных растворах ППХС было изучено ранее [2]. Для ППХС оказалось возможным подобрать различные по термодинамическому качеству, но близкие по химической структуре растворители. Это позволило не рассматривать вопросы, связанные с так называемым «специфическим» взаимодействием полимер – растворитель, которое в ряде случаев может очень усложнить интерпретацию наблюдаемых явлений. Этот вопрос широко обсуждался при исследовании разбавленных растворов [8], однако, не исключено, что отсутствие специального подбора растворителей при изучении концентрированных растворов также не позволяло сделать однозначных выводов о влиянии термодинамического качества растворителя в этих условиях.

В качестве растворителей использовали толуол и изопропилбензол (ИПБ). Оба растворителя, имея сходную химическую структуру, являлись слабополярными (диэлектрическая проницаемость ϵ' составляла при 20° 2,383 и 2,379 для толуола и ИПБ соответственно). Кроме того, оба растворителя имели близкие значения вязкости (0,6 и 0,8 $cP \cdot g$ при 20°). Ниже приведены основные данные по свойствам растворов ППХС в толуоле и в ИПБ.

Растворитель	толуол	ИПБ
$[\eta]^{20^\circ}, dL/g$	1,25	0,57
Константа Хаггинса	0,6	1,1
K при 20°		
θ -Температура, $^\circ C$	–40	30

В случае умеренно концентрированных растворов образцы готовили растворением полимера в определенном количестве растворителя при температуре, не превышающей 60° . Далее при переходе к более концентрированным системам ($\varphi_2 = 0,3 - 0,6$) из растворов с $\varphi_2 = 0,25$ проводили выпаривание растворителя до заданного φ_2 . Растворы больших концентраций (пластифицированные системы с $\varphi_2 \sim 0,6$) приготавливали прессованием полимера, который предварительно насыщали до определенной степени растворителем. Исследования проводили в широком интервале концентраций от $\varphi_2 = 0,04$ до $0,96$. Измерение диэлектрических характеристик: диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' проводили в диапазоне частот $5 - 200$ kHz на мосте типа TR-9701 и от 70 MHz до $2,5$ MHz на Q -метре типа Е9-4. Интервал температур составлял $-120 - 200^\circ$. Ячейки для проведения диэлектрических измерений умеренно концентрированных растворов были аналогичны описанным в работе [1].

Результаты и их обсуждение

Для определения количественных параметров процесса релаксации (энергии активации и времени релаксации) из зависимостей ϵ'' от частоты f (рис. 1) были определены $\lg f_{\max}$ от $1/T$, где f_{\max} – частота, при которой

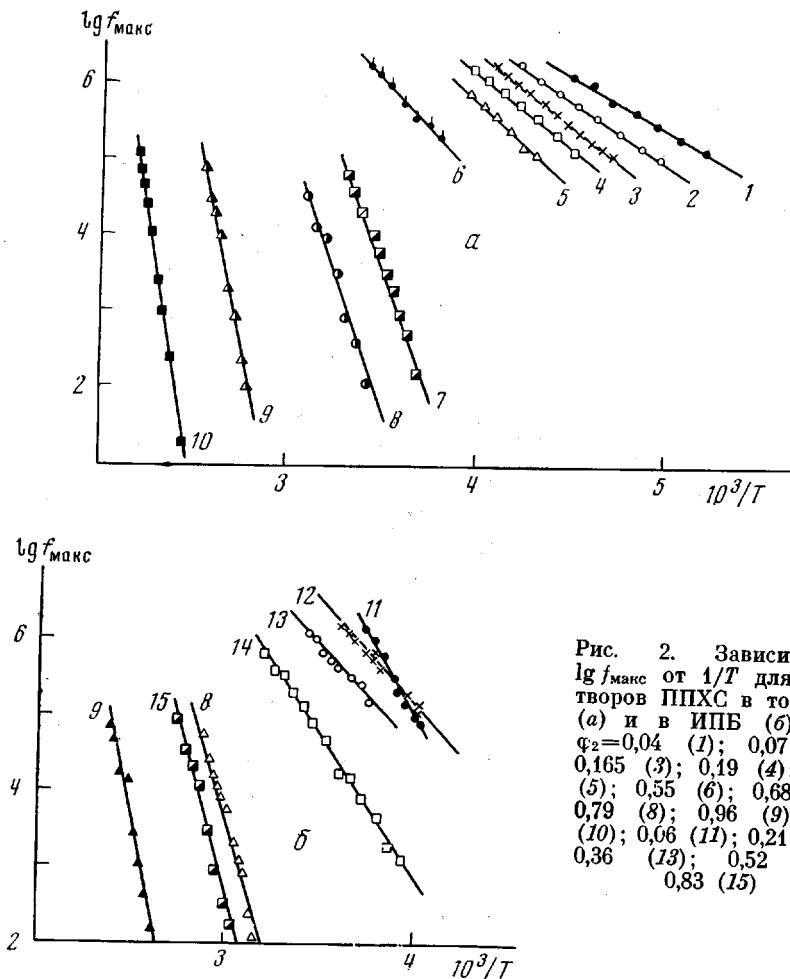


Рис. 2. Зависимость $\lg f_{\max}$ от $1/T$ для растворов ППХС в толуоле (а) и в ИПБ (б) при $\varphi_2 = 0,04$ (1); 0,07 (2); 0,165 (3); 0,19 (4); 0,32 (5); 0,55 (6); 0,68 (7); 0,79 (8); 0,96 (9); 1,0 (10); 0,06 (11); 0,21 (12); 0,36 (13); 0,52 (14); 0,83 (15)

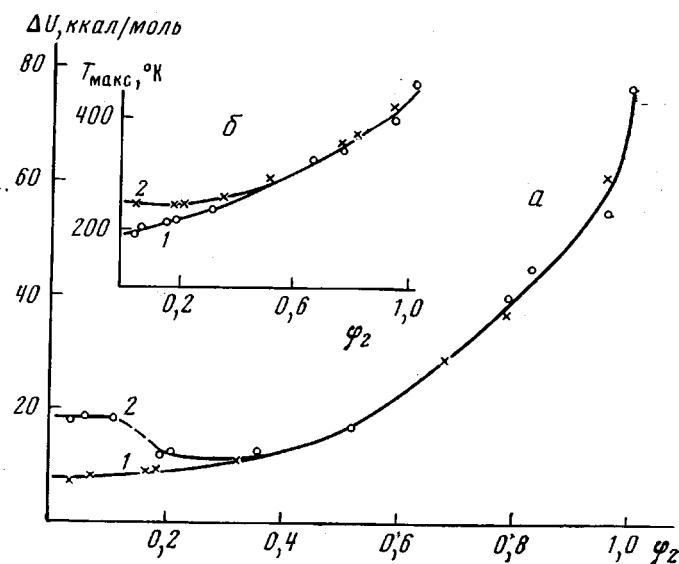


Рис. 3. Зависимость ΔU (а) и T°_{\max} при $f=10^5$ г/см³ (б) от концентрации ППХС в толуоле (1) и в ИПБ (2)

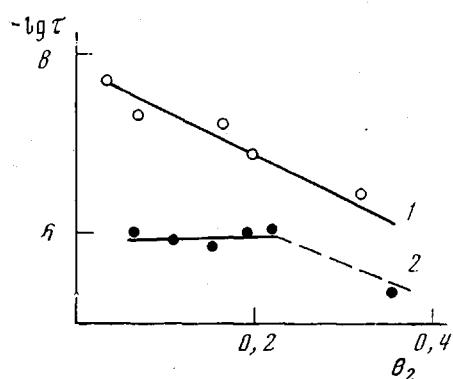


Рис. 4. Зависимость τ от концентрации ППХС в толуоле (1) и в ИПБ (2) при -23°

которая характеризуется тем, что наибольшее изменение ΔU имеет место при малых добавках растворителя. Отличие в зависимости ΔU от φ_2 в разных растворителях происходит при $\varphi_2 < 0,4$, т. е. в области умеренно концентрированных растворов.

При этом для системы ППХС – толуол во всем диапазоне концентраций полимера в растворе имеет место монотонное увеличение ΔU от φ_2 .

В случае системы ППХС – ИПБ эта зависимость носит более сложный характер: в области сравнительно низких концентраций полимера до $\varphi_2 \sim 0,1$ энергия активации практически не зависит от концентрации. По абсолютному значению ΔU в растворах ППХС – ИПБ более, чем в 1,5 раза превышает эту величину для растворов той же концентрации ППХС в толуоле. При повышении концентрации от $\varphi_2 = 0,1$ до 0,3 происходит уменьшение ΔU до значений, которые характеризуют систему ППХС – толуол при тех же значениях φ_2 . Сопоставление времени релаксации τ при одной и той же температуре для растворов во всем диапазоне концентраций оказалось невозможным из-за большого различия в температурно-частотном положении области релаксационного процесса. Однако качественное представление о характере изменений этой величины для растворов всех концентраций можно получить из концентрационной зависимости температуры T_{\max}^0 , при которой ϵ'' проходит через максимум при одной и той же частоте. Как видно из рис. 3, б, характер зависимости T_{\max}^0 от φ_2 идентичен изменению ΔU от концентрации. В обоих случаях влияние качества растворителя проявляется только в области растворов умеренной концентрации. При $\varphi_2 > 0,5$ T_{\max}^0 практически определяется только объемной концентрацией φ_2 и не зависит от качества растворителя.

Для растворов умеренной концентрации ($\varphi_2 < 0,4$) можно проанализировать зависимость τ от φ_2 и качества растворителя более детально. Из рис. 4 видно различие между системами в хорошем и в плохом растворителях. Во-первых, для всех концентраций φ_2 от 0,05 до 0,4 время релаксации дипольной поляризации в системе полимер – хороший растворитель меньше, чем в системе полимер – плохой растворитель. Поэтому можно считать, что молекулярная подвижность в умеренно концентрированных растворах, так же как и в разбавленных, зависит от качества растворителя и увеличивается при переходе от плохого растворителя к хорошему. Во-вторых, обращает на себя внимание характер зависимости $\lg \tau - \varphi_2$ для системы ППХС – ИПБ. В отличие от монотонного увеличения времени релаксации при переходе к концентрированным системам в

величина ϵ'' имеет максимальное значение.

Из рис. 2 видно, что температурно-частотное положение области релаксационного процесса определяется концентрацией полимера в растворе и свойствами растворителя. Наибольший интерес представляет анализ зависимости энергии активации и времени релаксации от концентрации в двух различных по термодинамическому качеству растворителях. Из рис. 3 видно, что в области $\varphi_2 > 0,4–0,5$ энергия активации ΔU практически не зависит от качества растворителя. В этой области концентраций для растворов ППХС в толуоле и ИПБ наблюдается единая зависимость ΔU от φ_2 ,

толуоле, в ППХС — ИПБ до концентраций $\varphi_2 \sim 0,20$ время релаксации дипольной поляризации очень слабо зависит от концентрации. Дальнейшее увеличение концентрации ($\varphi_2 \sim 0,3-0,4$) приводит к повышению τ . Подобный характер зависимости $\lg \tau - \varphi_2$ для обеих систем сохраняется и при других температурах.

Представляет интерес рассмотреть также влияние качества растворителя на параметр распределения времен релаксации в области умеренно концентрированных растворов. Параметр распределения времен релаксации оценивали по методу Фуосса — Кирквуда [10]. Из частотных зависимостей $\varepsilon'' - \lg f$ строили функции $\text{arch}(\varepsilon''/\varepsilon''_{\max})$ от $\lg f$, из которых определяли значение β (рис. 5).

Результаты рис. 6, а иллюстрируют различия в системах ППХС с хорошим и плохим растворителем. Для ППХС в толуоле имеет место уменьшение величины β при повышении концентрации. В то же время для ППХС в плохом растворителе — ИПБ монотонность в изменении β от концентрации отсутствует. При увеличении концентрации до $\varphi_2 \sim 0,2$ β практически не зависит от концентрации, и только после $\varphi_2 > 0,2$ характер изменения β становится идентичным с тем, что наблюдается в системе с хорошим растворителем. Для того, чтобы сопоставить абсолютное значение β для ППХС в толуоле и ИПБ, была рассмотрена температурная зависимость этого параметра для растворов примерно равной концентрации ($\varphi_2 = 0,32$ и $0,36$ для ППХС — толуол и ППХС — ИПБ соответственно (рис. 6, б)). В обеих системах имеет место линейное изменение β от температуры. Однако по абсолютному значению величина β для раствора ППХС в толуоле при -10° выше, чем в растворе ППХС в ИПБ, что может являться указанием на то, что микронеоднородность в этих системах различна. Аналогичное явление наблюдалось и при исследовании разбавленных растворов тех же систем.

Таким образом, рассмотрение всех представленных данных позволяет установить, что в системах с хорошим и плохим растворителем зависимость параметров процесса релаксации дипольной поляризации от качества растворителя проявляется только в области умеренно концентрированных растворов. В той области, где содержание растворителя невелико, характер молекулярной подвижности не зависит от термодинамических свойств растворителя. Это обстоятельство в полной мере отражает тот факт, что параметры молекулярной подвижности определяются структурой и молекулярными взаимодействиями в рассматриваемых системах. По данным работы [4], структура высококонцентрированных растворов полимеров мало зависит от свойств растворителя. В то же время в области умеренно концентрированных растворов ($\varphi_2 < 0,4$) качество растворителя влияет на молекулярную подвижность в том же направлении, как это было отмечено при исследовании слабоконцентрированных растворов [2].

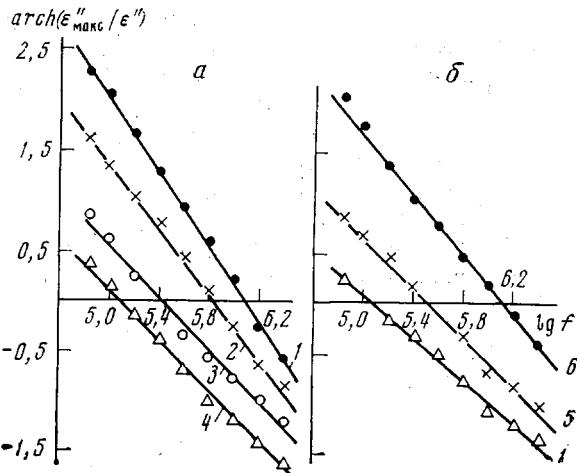


Рис. 5. Зависимость $\text{arctanh}(\varepsilon''_{\max}/\varepsilon'')$ от $\lg f$ для ППХС в толуоле ($\varphi_2=0,32$) (а) и в ИПБ ($\varphi_2=0,36$) (б) при -10° (1); -20° (2); -30° (3); -40° (4); 0° (5); и 20° (6)

Однако в то время как в разбавленных растворах интерпретация явлений велась с учетом только внутримолекулярного взаимодействия, в случае концентрированных растворов необходимо принимать во внимание влияние и межцепного взаимодействия.

Как уже указывалось ранее, влияние межцепного взаимодействия на молекулярную подвижность полярных групп полимера подробно рассматривалось при исследовании полибутилметакрилата в толуоле, который является хорошим растворителем для данного полимера [1].

В системе ППХС – толуол закономерности изменения молекулярных параметров с концентрацией те же, что и в указанном случае полибутилметакрилата с толуолом. Увеличение концентрации полимера в растворе,

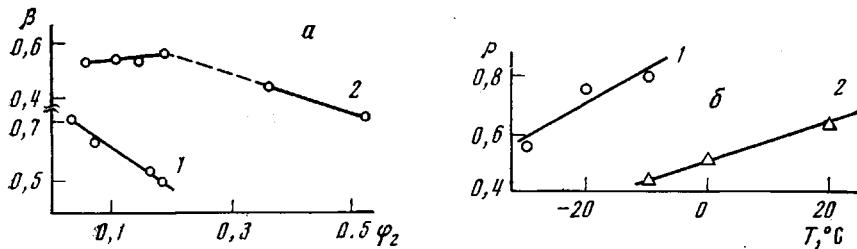


Рис. 6. Зависимость параметра распределения времен релаксации от концентрации (а) и температуры (б) для ППХС в толуоле (1) и в ИПБ (2):

а: 1 — —10; 2 — —50; б: $\phi_2=0,21$ (1) и $0,36$ (2)

следствием которого является усиление межцепного взаимодействия, приводит к возрастанию ΔU и τ , что свидетельствует об уменьшении молекулярной подвижности полярных групп полимерной цепи. Это же явление наблюдается в случае растворов полимера в плохом растворителе в области высоких концентраций полимера.

Различные закономерности изменения параметров процесса релаксации дипольной поляризации в области умеренных концентраций полимера в растворе (ϕ_2 от 0,15 до 0,4) в плохом и хорошем растворителях являются, по-видимому, отражением различий в структуре концентрированных растворов в этой области концентраций.

Как было показано выше, все параметры релаксационного процесса (ΔU , τ , β) показывают аномальную зависимость в одном и том же интервале концентраций полимера в растворе в плохом растворителе. Так, энергия активации при увеличении концентрации ϕ_2 от 0,1 до 0,3 уменьшается от 18 до 12 ккал/моль. Примерно в том же интервале концентраций наблюдается аномальная зависимость τ и β от концентрации. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к тому, что эти зависимости в обоих растворителях становятся идентичными.

Как известно, при увеличении концентрации полимера в растворе происходит взаимное проникновение полимерных клубков друг в друга с образованием захлестов и флюктуационной сетки. В хороших растворителях этот процесс развивается монотонно, что и проявляется в постепенном изменении параметров молекулярной подвижности. Кроме того, известно, что в разбавленных растворах в плохих растворителях преобладающие контакты полимер – полимер приводят к образованию более компактных клубков, чем в хороших растворителях. Внутримолекулярная подвижность полярных групп в этих системах меньше [2]. Постепенное увеличение концентрации полимера в растворе в плохом растворителе приводит к некоторому увеличению молекулярной подвижности ($\phi_2 \sim 0,1-0,3$). Эта область концентраций, по-видимому, характеризуется тем, что внутримолекулярная компактность полимерного клубка в плохом растворителе становится меньше за счет конкурирующего межцепного взаимодействия. Дальнейшее увеличение концентрации уже создает

возможность взаимного проникновения молекулярных клубков друг в друга и образование флюктуационной сетки даже в плохом растворителе. Однако это явление имеет место при больших концентрациях полимера в растворе, чем в хорошем растворителе. В области концентраций $\Phi_2 > 0,4$ молекулярная сетка в обоих растворителях идентична, что и приводит к одним и тем же условиям для осуществления молекулярной подвижности полярных групп.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. М. Миркамилов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., A11, 1017, 1969.
2. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 73, 1973.
3. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 200, 358, 1971.
4. В. Е. Древаль, А. А. Тагер, А. С. Фомина, Высокомолек. соед., 5, 1404, 1963.
5. А. А. Тагер, В. М. Андреева, J. Polymers Sci., C16, 1145, 1967.
6. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. С. Луцкий, Н. Е. Берхович, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., A10, 2044, 1968.
7. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Ю. С. Бессонов, А. И. Подлесняк, И. А. Королева, Л. В. Адамова, М. В. Цилипогтина, Высокомолек. соед., A13, 2454, 1971.
8. A. Dondos, H. Benoit, Macromolecules, 4, 279, 1971.
9. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A11, 2537, 1969.
10. R. Fuess, J. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.