

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

## СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 9

УДК 541(64+183):547.39

**ВЛИЯНИЕ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА СОРБЦИОННЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

*Л. М. Калюжная, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель*

Исследована сорбция паров дихлорэтана статистическими сополимерами метилметакрилата и метакриловой кислоты на отожженных и неотожженных пленках. На основании изотерм сорбции рассчитаны изменения удельного парциального термодинамического потенциала дихлорэтана, параметр взаимодействия Флори – Хаггинаса, средняя степень ассоциации дихлорэтана.

Исследование сорбции паров растворителей полимерными образцами позволяет получить информацию о взаимодействиях звеньев макромолекулярных цепей друг с другом, оценить ряд термодинамических и кинетических характеристик рассматриваемой системы, обнаружить структурные и фазовые переходы, связанные с проникновением растворителя в полимерную систему [1].

Метод сорбции до настоящего времени использовался в полимерной физике многими исследователями [1–4], однако его возможности выявлены далеко не полностью.

В настоящей работе предпринята попытка распространить этот метод на установление корреляций между плотностью сетки водородных связей в модельной системе сополимеров метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) [5] и сорбционными, а также термодинамическими характеристиками образцов.

**Экспериментальная часть**

В качестве объекта исследования использовали ряд сополимеров MMA и MAK с варьируемым содержанием MAK (0–21 мол.%) и с  $P_n = 1,6 \cdot 10^{-4}$ .

Характеристики образцов представлены в табл. 1. Образцы сополимеров получали, как и ранее [7], кислотным гидролизом исходного ПММА. Содержание MAK в сополимерах определяли индикаторным и потенциометрическим титрованием [7].

Опыты проводили при комнатной температуре ( $21^\circ$ ) на пленках, приготовленных медленным испарением 2%-ного раствора полимера в ацетоне. Толщина пленок

составляла  $\sim 100 \text{ мкм}$ . Пленки высушивали в вакууме при  $50^\circ$  до постоянного веса. Отдельные образцы подвергали отжигу при  $150^\circ$  в течение 5 час. с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Плотность образцов  $d$  определяли методом флотации [8].

В качестве сорбируемого вещества использовали 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), очищенный по стандартной методике [7].

Сорбцию паров в полимерах исследовали на модернизированной вакуумной установке, описанной в [9, 10], с пружинными кварцевыми весами чувствительностью  $1\text{--}2 \text{ мг}/\text{мм}$ . Остаточное давление

в системе не превышало  $10^{-5} \text{ тор}$ . Температуру в измерительном объеме (приборы Мак-Бена [9, 10]) поддерживали с точностью  $\pm 0,1^\circ$ .

Перед началом опыта установку откачивали до высокого вакуума, а ДХЭ обезгаживали многократным замораживанием в жидким азотом с последующим оттаива-

нием. Ампулы с сорбтивом (ДХЭ) помещали в отдельный термостат. Изменение температуры в этом термостате позволяло дозировать поступление паров ДХЭ в установку. Растижение кварцевой пружины определяли с помощью катетометра КМ-6 с точностью  $\pm 0,015 \text{ м.м.}$

### Результаты и их обсуждение

Изотермы сорбции ПММА и сополимеров (рис. 1) имеют характерную для самоускоряющихся процессов форму. Как известно [11], самоускорение сорбции связано с диффузионно-управляемой структурной перестройкой, которая обычно заканчивается полным или частичным растворением образцов.

Количественное различие в поведении чистого ПММА и сополимеров ММА и МАК может быть объяснено присутствием у последних затрудняющей диффузии ДХЭ

флуктуационной сетки водородных связей, хорошо регистрируемой реологическими методами [5, 7], плотность которой пропорциональна содержанию МАК в сополимере. Диффузионные затруднения возрастают с увеличением плотности сетки (рис. 1). Вогнутая форма изотерм указывает на то, что растворение происходит с незначительным тепловым эффектом [12].

Концентрационные зависимости удельного парциального изобарного термодинамического потенциала ДХЭ [3], рассчитанные по изотермам сорбции, приведены на рис. 2. Уменьшение абсолютной величины  $\Delta\bar{F}_{1,\text{уд}} = -2,3 [RT\lg(p_1/p_1^0)]/M_1$  ( $M_1$  — молекулярный вес растворителя) при переходе от ПММА к сополимерам указывает на снижение сродства компонентов системы с повышением содержания МАК.

Применение уравнения для концентрированных растворов [13], полученного на основе классической теории Флори — Хаггинса [14]

$$\lg(p_1/p_1^0) = \ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2 \quad (1)$$

( $p_1/p_1^0$  — относительное давление паров ДХЭ,  $v_1$  и  $v_2$  — объемные доли растворителя и полимера соответственно,  $\chi_1$  — параметр взаимодействия полимер — растворитель), позволяет рассчитать  $\chi_1$ , который снижается для всех рассматриваемых систем с ростом концентрации паров. Из приведенных ниже данных видно, что в области концентраций  $v_2=0,4-0,8$  значение  $\chi_1$  постоянно

Полимер	ПММА	СП-1	СП-2	СП-3
$\chi_1$	0,62	1,33	1,47	1,68



Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации сорбированного пара ДХЭ ( $A$ , мг/100 мг сухого полимера) от относительного давления паров для ПММА (1); СП-1 (2); СП-2 (3) и СП-3 (4) при 21°

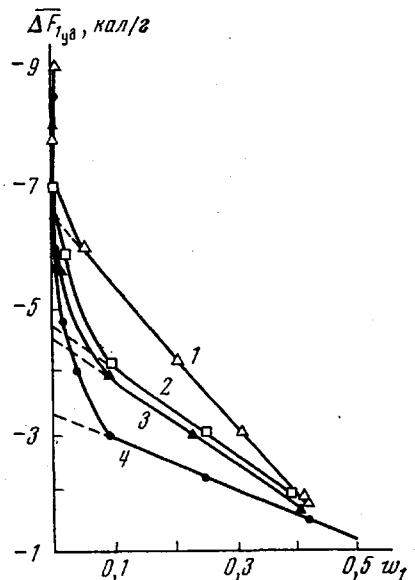


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость удельного парциального изобарного термодинамического потенциала ДХЭ от весовой доли растворителя  $w_1$  для ПММА и сополимеров ММА и МАК при 21°. Обозначения кривых см. рис. 1

Рис. 3. Изотермы сорбции (1) и десорбции ДХЭ (2) для СП-3. I–III – см. текст

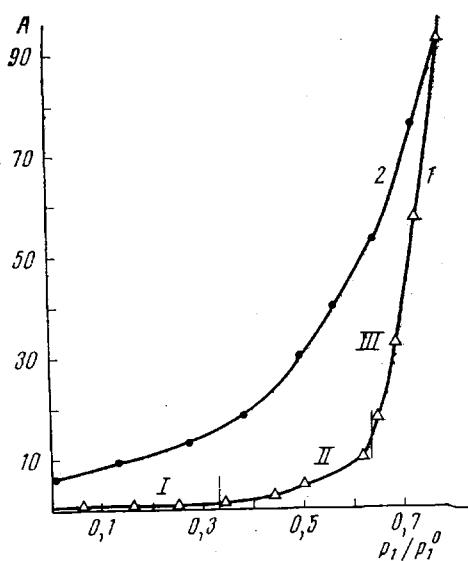


Рис. 3

Абсолютные значения  $\chi_1$  показывают, что во всех случаях предпочтительны взаимодействия полимер – полимер и растворитель – растворитель, причем этот эффект усиливается с повышением содержания МАК.

Анализ картины сорбции и десорбции ДХЭ СП-3 (21% МАК) позволяет обнаружить ярко выраженный гистерезис (рис. 3), который можно объяснить перераспределением водородных связей, т. е. перестройкой пространственной структуры сетки. В результате этой перестройки, по-видимому, образуются «ловушки», удерживающие часть растворителя.

Отжиг образцов при 150° (выше  $T_c$  [6]) приводит к снижению сорбционной способности всех образцов (рис. 1 и 4), что находится в прямой связи с повышением их плотности (табл. 1). Соответствующим образом изменяется и концентрационная зависимость удельного изобарного потенциала ДХЭ.

Для дальнейшего обсуждения существенны два обстоятельства.

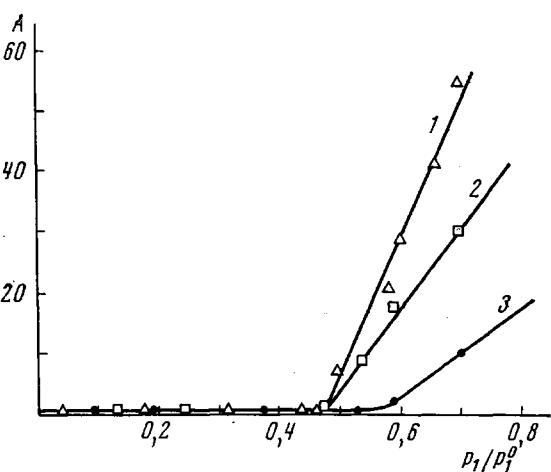


Рис. 4. Изотермы сорбции ДХЭ отожженными образцами ПММА (1); СП-1 (2) и СП-3 (3) при 21°

1. Кривые сорбции неотожженных образцов характеризуются тремя участками, схематически показанными на рис. 3. Участок I (где заметной сорбции нет) характеризует область устойчивости сетки; видно, что при отжиге она расширяется с  $p_1/p_1^0 \approx 0.3$  до  $p_1/p_1^0 \approx 0.5$ . Далее следует «проме-

жуюточная» область сорбции  $\text{II}$  и за ней — почти линейный рост, практически не учитываемый при изображении результатов в логарифмических координатах.

Ширина «промежуточной» области сорбции  $\text{II}$  линейно увеличивается с содержанием МАК (рис. 2). На отожженных пленках эта область практически исчезает. Исчезновение целой кинетической области можно отнести к категории критических эффектов.

2. Другой критический эффект связан с гистерезисом. При сравнении рис. 3 с данными зависимости разности десорбированного и сорбированного ДХЭ  $H$  от относительного давления паров (см. ниже) видно, что максимум  $H$  соответствует границе областей  $\text{II}$  и  $\text{III}$  (чем доказывается реальное существование этих областей).

$p_1/p_1^\circ$	0	0,13	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,63	0,72	0,78
$H, \%$	7,0	9,0	10,0	12,0	16,0	25,0	31,0	37,0	25,0	0,0

Об изменении характера взаимодействия полимер — растворитель по достижении некоторой степени набухания можно судить также, представив экспериментальные данные в несколько иной форме. Степень агрегации молекул сорбированного пара в полимере характеризуется статистико-термодинамическим параметром Зимма и Лундберга [15]  $g_{11}$ :

$$\frac{g_{11}}{\bar{v}_1} = -v_2 \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial a_1} \right)_{\text{рт}} - 1, \quad (2)$$

где  $\bar{v}_1$  — парциальный мольный объем растворителя;  $\gamma_1 = a_1/v_1$  — коэффициент активности.

Из рис. 5 видно, что при степенях сорбции  $v_2 \geq 0,2$  ход функции  $g_{11}/\bar{v}_1(v_1)$  меняется, что согласуется с допущением о «ловушках», в которых удерживаются микрокапли растворителя.

Наконец, следует оценить плотность сетки по параметру  $M_c$  (среднее значение молекулярного веса между узлами сетки, безотносительно к их природе). Как известно [14, 16],

$$M_c = \frac{d_2 \bar{v}_1 \left( v_2 \frac{\gamma_1}{f} - \frac{2v_2}{f} \right)}{\ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2}, \quad (3)$$

где  $d_2$  — плотность полимера (табл. 1);  $\bar{v}_1$  — парциальный мольный объем растворителя, в расчетах берется как мольный объем растворителя [17];  $f$  — функциональность сетки;  $v_2$  — объемная доля полимера в набухшем образце. Последняя определяется по уравнению

$$v_2 = \frac{1}{1 + \frac{d_2}{d_1} \Delta w},$$

где  $d_1$  — плотность растворителя, а  $\Delta w$  — количество растворителя, погло-

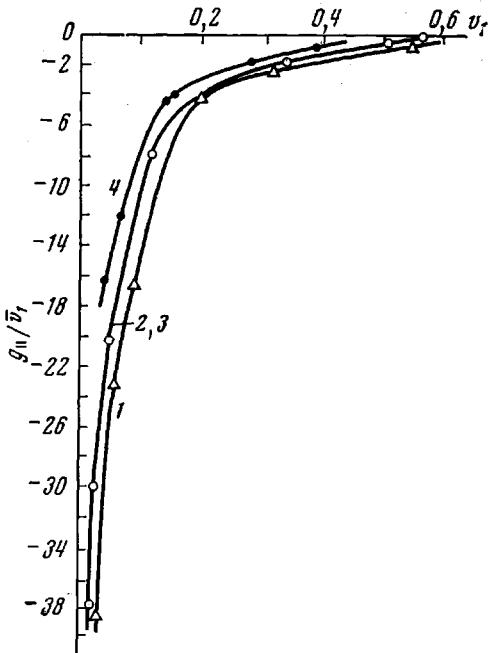


Рис. 5. Зависимость статистико-термодинамического параметра Зимма и Лундберга от объемной доли растворителя для ПММА (1), СП-1 (2); СП-3 (3) и отожженных ПММА и СП (4)

Таблица 2  
Среднее значение молекулярного веса  
между узлами сетки

Полимер	$M_c \cdot 10^{-2}$	$M_c^{\text{отож.}} \cdot 10^{-2}$	$10^2/M_c$	$(10^2/M_c)^{\text{отож.}}$
ПММА	268	290	0,0037	0,0034
СП-1	175	202	0,0057	0,0050
СП-2	201	—	0,0050	—
СП-3	107	112	0,0093	0,0089

(табл. 2) бесспорна. Как и в случае ре [7], можно, следовательно, моделировать структуру набухающего сополимера суперпозицией двух сеток — «обычной», образованной перехлестами цепей или вандерваальсовыми связями, и «упрочненной», образованной водородными связями.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15 II 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Роджерс, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, т. 2, «Мир», 1970, стр. 229.
2. C. A. Рейтлингер, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, «Химия», 1960, стр. 31.
3. A. A. Тагер, Ж. С. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 68, 1953.
4. P. M. Васенин, И. В. Чернова, Высокомолек. соед., 8, 2006, 1966.
5. Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А9, 937, 1967.
6. Ю. Н. Панов, А. М. Ставлевич, В. Г. Тиранов, Л. К. Яковенко, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1967, 399.
7. Ю. Н. Панов, Диссертация 1967.
8. Z. Sobczewski, Plaste und Kautschuk, 10, 406, 1963.
9. S. Prager, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6142, 1953.
10. С. Н. Журков, Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 24, 797, 1954.
11. P. M. Васенин, И. В. Чернова, Высокомолек. соед., 6, 1963, 1964.
12. J. Sebenda, R. Puffr, Collect. Czechosl. Comm., 29, 60, 1964.
13. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaka, N. Y., 1953.
14. A. A. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 388, 395.
15. B. H. Zimm, J. L. Lundberg, J. Phys. Chem., 60, 425, 1953.
16. T. K. Kwei, J. Polymer Sci., A1, 2977, 1963.
17. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 425.

щенного набухшим полимером (определяется на вакуум-сорбционной установке).

Полагая  $f=4$  (тетрафункциональные узлы ветвлений), получим значения  $M_c$  и  $1/M_c$ , являющиеся прямой мерой плотности сетки.

Точность формулы (3), с учетом погрешности измерений, не слишком высока, однако корреляция между плотностью сетки и содержанием МАК в сополимере

флуктуационных сеток в растворе

[7], можно, следовательно, моделировать структуру набухающего сополимера суперпозицией двух сеток — «обычной», образованной перехлестами

цепей или вандерваальсовыми связями, и «упрочненной», образованной

водородными связями.