

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 11

УДК 541.64:539.2

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИГЕКСАДЕЦИЛАКРИЛАТА

*А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн,  
Д. А. Дмитриченко, В. А. Шевелев*

Исследованы характерные эффекты термообратимого гелеобразования, проявляющиеся в диэлектрических свойствах, электропроводности, протонных магнитных релаксационных свойствах и самодиффузии в системе полигексадецилакрилат — *n*-декан при различном соотношении компонентов. Показано, что эти эффекты обусловлены изменением подвижности кинетических единиц макромолекул, примесных ионов, вращательной и поступательной подвижности молекул растворителя при образовании макромолекулярной сетки.

Растворы ряда полимеров в определенных условиях способны структурироваться с образованием термообратимой физической сетки, переходя в гель. Такой переход может быть обусловлен образованием сильных межмолекулярных связей (например водородных, как в поливиниловом спирте [1, 2]) или тенденцией макромолекул к образованию надмолекулярных структур. Механизмы термообратимого гелеобразования в полимерных растворах не вполне ясны, причем неопределенность существует как в вопросе о роли природы полимера и растворителя, так и в вопросе кинетики образования (разрушения) структуры геля. К числу гелеобразующих относятся высшие гомологи поликарбоксилатов и поликарбометакрилатов [3]. Для этих полимеров в твердой фазе характерно сильное взаимодействие между боковыми привесками, результатом которого является их кристаллизация [4—7].

Цель данной работы — изучение механизма термообратимого перехода гель — раствор системы полигексадецилакрилат (ПА-16) — *n*-декан путем анализа подвижности молекул полимера и растворителя методами диэлектрических потерь и поляризации, электропроводности, а также ЯМР.

Синтез ПА-16 описан в [5]. Измерения тангенса угла диэлектрических потерь  $\tg \delta$  были проведены на мостах переменного тока при частотах  $f=1-10^3$  Гц. Температурные зависимости удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_0$  получены с помощью тераомметра ЕК6-7 с записью данных на двухкоординатном самописце при скорости нагревания (охлаждения) образца 1—2 град/мин; напряжение на образце 10 в.

Время спин-решеточной релаксации  $T_1$  измеряли импульсным методом при помощи ядерного магнитного релаксометра. Использована последовательность импульсов 90°. Коэффициент самодиффузии растворителя  $D$  определен методом спинового эха [8] при градиенте магнитного поля 1,3 Гц. Анализу подлежали также величины амплитуды сигнала ядерной индукции  $A$ . Все измерения проводили в герметичных ампулах (ЯМР) или ячейках, в атмосфере азота. Температурный интервал измерений — 30—100°. Растворы ПА-16 готовили при 80—100°, выдерживая их в течение 1—2 час., и затем охлаждали со скоростью 1—2 град/мин.

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\tg \delta$  и  $\epsilon'$  системы ПА-16 — декан при 1 Гц. При температурах 15—22°, близких к температуре перехода гель — раствор  $T_g$ , зависимость  $\tg \delta = \varphi(T)$  проходит через острый максимум, высота которого существенно зависит от скорости изме-

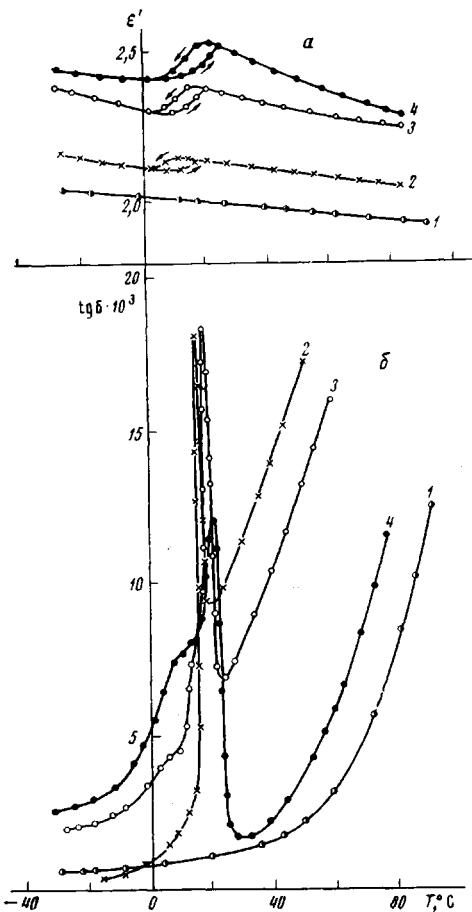


Рис. 1

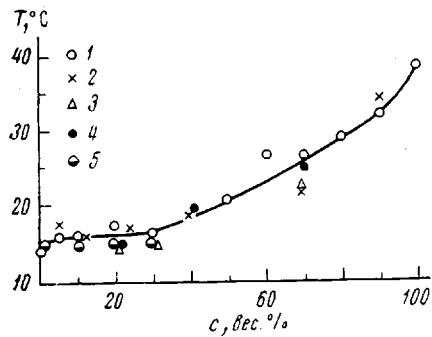


Рис. 3

Рис. 1. Температурные зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\operatorname{tg} \delta$  (б) при частоте электрического поля 1 Гц для растворов ПА-16 в декане при концентрации 0 (1); 11 (2); 40 (3) и 70 вес.-% ПА-16 (4). Стрелки — направление изменения температуры

Рис. 2. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  (1—4) и  $\epsilon'$  (1'—4') раствора ПА-16 в декане (2,6 вес.-% ПА-16) при частотах 1 (1, 1'; 4, 4'); 11 (2, 2'); и 800 Гц (3, 3'), полученные нагреванием (1, 1', 2, 2', 3, 3') и охлаждением растворов (4, 4')

Рис. 3. Зависимость температуры гелеобразования от концентрации раствора ПА-16 в декане по данным ДТА [9] (1);  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  и  $\lg \rho_{\text{тмн}}$  (2);  $\lg T_1$  (3);  $A/A^*$  (4) и  $\lg D$  (5)

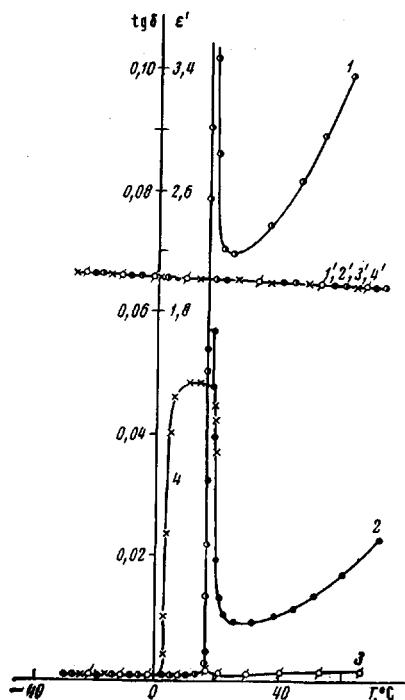


Рис. 2

нения температуры образца, увеличиваясь с ее повышением. При  $c = \text{const}$  ( $c$  — весовая концентрация ПА-16 в декане) положение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  по шкале температур не зависит от частоты электрического поля (рис. 2), а значение его уменьшается обратно пропорционально  $f$ . Температура максимума  $T_{\max} \operatorname{tg} \delta$  при  $f = \text{const}$  в зависимости от концентрации практически совпадает с температурой перехода гель — раствор, найденной методом ДТА [9] (рис. 3). Одновременно с прохождением  $\operatorname{tg} \delta$  через максимум наблюдается приращение  $\epsilon'$ , масштаб которого прямо связан с концентрацией полиме-

ра. Выше температуры плавления геля  $T_g$  значения  $\operatorname{tg} \delta$  обратно пропорциональны частоте поля и могут быть приписаны потерям вследствие электропроводности (рис. 2).

Температурные кривые  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon'$ , полученные в процессе нагревания и охлаждения образцов, не совпадают. При охлаждении область  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  оказывается расширенной за счет сдвига низкотемпературной ветви к более

низким температурам (рис. 2), а на зависимости  $\epsilon' = \phi(T)$  наблюдается смещение области перегиба к низким температурам (рис. 1, a).

Сопоставление рассматриваемых зависимостей  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  с соответствующими данными для чистого растворителя однозначно позволяет приписать наблюдаемые нарушения монотонности кривых присутствию в системе растворенных молекул полимера. При этом совпадение температур  $T_{\max}$  и  $T_g$  в исследованном диапазоне составов указывает на связь обнаруженных диэлектрических явлений с переходом гель — раствор.

Приращение  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  в момент плавления геля свидетельствуют о поляризации полярных групп, которыми в данном полимере. Следовательно, при

Рис. 4. Температурные зависимости  $\lg \rho_v$  для систем ПА-16 — декан при концентрации 5 (1) и 70 вес.% ПА-16 (2)

ной системе обладают только молекулы гель — раствор меняется вращательная подвижность кинетических элементов макроцепи, включающих полярную часть бокового приписка.

Для выявления возможного вклада ионной проводимости в  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  в области  $T_g$  были изучены температурные зависимости  $\lg \rho_v$  (рис. 4). Оказалось, что при  $T_g$  кривые  $\lg \rho_v = \phi(T)$  претерпевают переход через острый минимум. Оценка соответствующей величины  $\operatorname{tg} \delta$  по формуле  $\operatorname{tg} \delta = -1,8 \cdot 10^{12} / f \cdot \epsilon' \rho_v$  [10] показала, что вклад электропроводности достаточно велик, и наблюдаемые величины  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  в существенной мере обусловлены аномальным возрастанием токов сквозной проводимости в момент перехода гель — раствор.

В исследованных системах токоносителями являлись примесные ионы, внесенные с полимером. Естественно, что гель-переход не может вызвать ни увеличения концентрации свободных ионов в системе, ни возрастания их заряда. Поэтому наблюдаемое резкое изменение электропроводности системы при  $T_g$  может быть приписано изменению подвижности токоносителей.

В работе [11] высказано предположение о том, что плавление геля сопровождается аномальным падением вязкости системы при температуре плавления геля. Для объяснения резкого уменьшения  $\rho_v$ , а следовательно, роста электропроводности и  $\operatorname{tg} \delta$  при  $T_g$  достаточно допустить аномальное, зависящее от времени падение микроскопической вязкости системы.

Временная зависимость структурирования и вязкости проявляется в уширении переходной области гелеобразования при охлаждении системы, а также в зависимости экстремальных значений  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\rho_v$  в области  $T_g$  от скорости изменения температуры. Период времени, в течение которого вязкость, по крайней мере локальная, будет существенно ниже вязкости истинного раствора, по-видимому, определяется продолжительностью со-

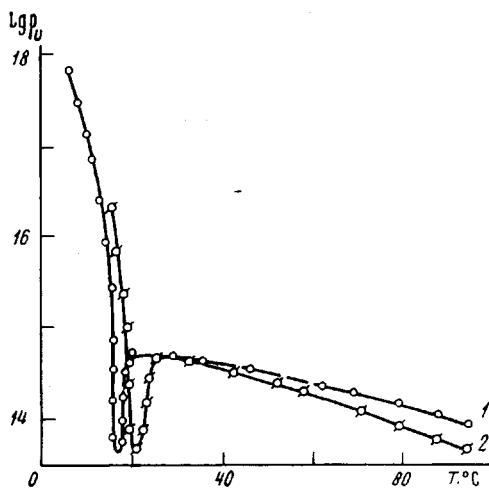


Рис. 4. Температурные зависимости  $\lg \rho_v$  для систем ПА-16 — декан при концентрации 5 (1) и 70 вес.% ПА-16 (2)

стояния, в котором пространственная сетка еще не сформирована, но надмолекулярные образования сближаются и тем самым создают микрообъёмы растворителя, не содержащие макромолекулу.

Вращательная и поступательная подвижность молекул растворителя в процессе образования геля была изучена нами методом ЯМР.

Время спин-решеточной релаксации растворителя  $T_1$ , обратно пропорционально главным образом времени корреляции вращательной диффузии.

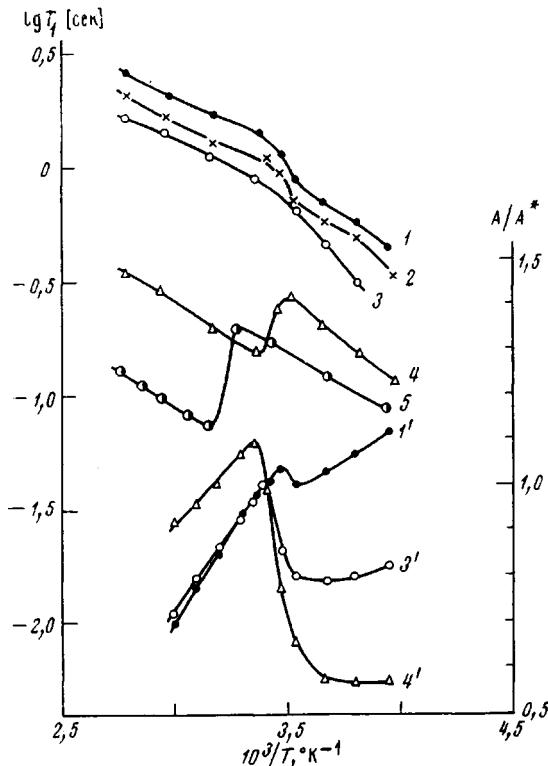


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости  $\lg T_1$  (1–5) и  $A/A^*$  (1', 3', 4') от обратной температуры в системах ПА-16 – декан при концентрации полимера 20 (1, 1'); 30 (2); 40 (3, 3'); 70 (4, 4') и 100 вес.% ПА-16 (5)

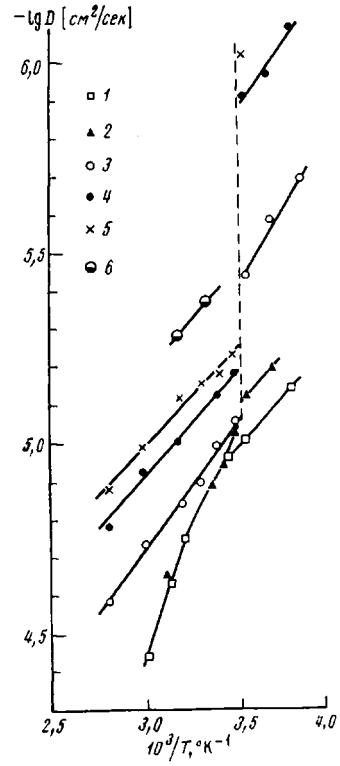


Рис. 6

Рис. 6. Зависимости  $\lg D$  от обратной температуры в системах ПА-16 – декан при концентрации полимера 0 (1); 1 (2); 10 (3); 20 (4); 30 (5) и 40 вес.% (6)

Внутримолекулярный вклад в величину  $1/T_1$ , связанный с вращательным движением, для нормальных алканов составляет ~70% [12]. Зависимости  $\lg T_1$  от  $1/T_1$ , характеризующие изменение вращательной подвижности декана, приведены на рис. 5. При малых концентрациях полимера система ПА-16 – декан как в состоянии раствора, так и геля ведет себя как магнитно гомогенная, т. е. спин-решеточная релаксация удовлетворительно описывается одной постоянной времени  $T_1$ , которую можно целиком приписать протонам растворителя. Поэтому уменьшение  $T_1$  при переходе через температуру гелеобразования свидетельствует об увеличении времени корреляции молекул растворителя и, следовательно, об увеличении заторможенности их вращательного движения. При концентрациях 30–40% релаксация приобретает неэкспоненциальный характер в связи с тем, что становится заметной составляющая индукционного сигнала от протонов полимера, однако выделение релаксационной кривой растворителя вполне возможно. При концентрации полимера 70% разделение уже затруднено.

В этом случае  $T_1$ , определяли по начальному наклону общей релаксационной кривой, что фактически дает средневзвешенное значение времени релаксации для обоих протонсодержащих компонентов исследуемой системы с преобладающим вкладом полимерной составляющей.

Для ПА-16, не содержащего растворитель, зависимость  $\lg T_1$  от  $1/T$  обнаруживает переход в момент плавления кристаллической структуры при  $38^\circ$  [13]. При введении растворителя область перехода смещается к низким температурам и становится менее выраженной. Поэтому наблюдаемый переход может быть связан с изменением упорядоченности боковых цепей, и, следовательно, подвижности макромолекул и связанного с полимером растворителя.

Для систем с концентрацией полимера 20% и более при температуре гелеобразования было обнаружено изменение амплитуды сигнала свободной ядерной индукции, наблюдавшегося после одиночного  $90^\circ$  импульса. На рис. 5 представлены температурные зависимости амплитуды сигнала, отнесенной к ее значению при  $20^\circ A/A^*$  для систем с различной концентрацией полимера. Резкое уменьшение амплитуды сигнала при  $T_g$  можно объяснить снижением подвижности макромолекул, образующих сетку, и связанного с полимером растворителя. Это ведет к тому, что времена спин-спиновой релаксации входящих в них протонов становятся по порядку величин близкими к времени нечувствительности приемного устройства релаксометра ( $\sim 20$  мсек). В результате часть сигнала теряется, а наблюдавшаяся доля обусловлена преимущественно протонами свободного растворителя. С ростом концентрации изменение  $A/A^*$  становится значительным не только благодаря увеличению доли протонов полимера, но и за счет увеличения количества растворителя, связанного с макромолекулами или иммобилизованного в ячейках образующейся сетки.

На рис. 6 приведены температурные зависимости коэффициента поступательной самодиффузии растворителя  $D$ , измеренного методом спинового эха, при различной концентрации полимера. Если для 1%-ного раствора значения  $D$  совпадают с величинами для чистого растворителя, то по мере увеличения концентрации полимера  $D$  уменьшается. Увеличение в среднем заторможенности поступательного и вращательного движения в растворе при увеличении концентрации свидетельствует об увеличении доли растворителя, сольватирующего макромолекулы и, следовательно, менее подвижного, но достаточно быстро (за время, меньшее  $T_1$ ) обменивающегося с остальной частью растворителя. В точке образования геля коэффициент самодиффузии растворителя резко уменьшается и тем сильнее, чем выше концентрация полимера. Относительное изменение  $D$  больше, чем соответствующее изменение  $T_1$ . Это позволяет предполагать, что поступательная подвижность растворителя при образовании сетки тормозится в большей мере, чем вращательная.

Температуры гелеобразования, определенные по данным рис. 5 и 6, удовлетворительно совпадают с найденными методом ДТА и из диэлектрических измерений (рис. 3). В области концентраций ПА-16 в декане 1–30%  $T_g$  практически не зависит от соотношения компонентов системы, а при больших содержаниях полимера наблюдается монотонный рост  $T_g$ . Плавный характер зависимости  $T_g$  от состава при 30–100%-ном содержании полимера указывает на постепенное совершенствование внутри- и межмолекулярной упаковки, конечная форма которой соответствует кристаллической структуре блочного полимера. О наличии в гелях с концентрацией ПА-16  $\geq 23\%$  структур, близких к кристаллической упаковке блочного полимера, свидетельствует также наблюдаемое в низкотемпературной ветви кривой  $\text{tg } \delta = \varphi(T)$  плечо (рис. 1). Оно может быть сопоставлено с областью  $\text{tg } \delta_{\max}$  в ПА-16 ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ), приписываемой поляризационным процессам, связанным с переходом от двухслойной к однослойной упаковке молекул ПА-16 вблизи температуры плавления [13].

Таким образом, из приведенных данных по изучению температурных

зависимостей характеристик диэлектрической и ядерной магнитной релаксации, удельного объемного сопротивления и коэффициентов самодиффузии следует, что образование геля в системе ПА-16 — декан сопровождается уменьшением подвижности молекул полимера, а также снижением поступательной и вращательной подвижности несольватированного растворителя.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23 XII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Л. С. Гембцицкий, Е. А. Серова, В. А. Григорьев, Е. Н. Губенкова, Высокомолек. соед., А15, 1256, 1973.
  2. Л. Н. Верхогтина, Л. С. Гембцицкий, Е. Н. Губенкова, Высокомолек. соед., А15, 1350, 1973.
  3. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., А13, 410, 1971.
  4. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., В13, 4, 1971.
  5. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 216, 1968.
  6. В. Н. Цветков, И. Н. Штениникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, Л. Харди, К. Нитраи, Высокомолек. соед., А11, 345, 1969.
  7. Р. В. Тальрозе, Ю. К. Овчинников, Л. А. Штейнберг, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., В15, 289, 1973.
  8. H. Y. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
  9. Р. В. Тальрозе, Диссертация, 1973.
  10. В. В. Натон, Proc. Inst. Electr. Engrs., 90, 151, 1952.
  11. Г. Л. Слонимский, В. Б. Толстогузов, Д. Б. Изюмов, Высокомолек. соед., В12, 160, 1970.
  12. J. E. Anderson, W. P. Slichter, J. Phys. Chem., 69, 3099, 1965.
  13. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. А. Шевелев, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А13, 2332, 1971.
-