

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 6

1975

УДК 541.64:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ГЕЛЕЙ И ПЕРЕХОДА
ГЕЛЬ — РАСПЛАВ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ
МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

*A. Н. Кузнецов, Р. В. Тальрозе, Б. Г. Тенцов,
В. П. Шибаев*

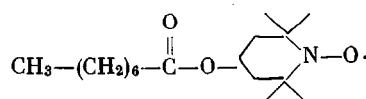
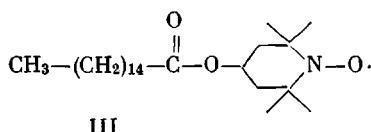
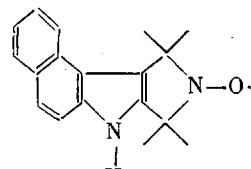
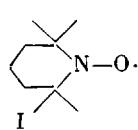
С помощью ряда нитроксильных радикалов, использованных в качестве парамагнитных зондов, изучены фазовое состояние и структурные превращения при переходе гель — расплав гребнеобразного полимера полигексадецилакрилата и его гелей в *n*-октаноле.

Интерес к полимерам гребнеобразного строения с длинными боковыми ответвлениями в каждом мономерном звене обусловлен тем, что в них роль основного структурообразующего агента играют длинные боковые цепи. Это придает гребнеобразным полимерам атактического строения весьма упорядоченную структуру как в твердом состоянии, так и в их растворах [1]. В работах [2, 3] установлено, что гребнеобразные полимеры образуют термообратимые гели в *n*-алифатических спиртах и углеводородах. Несмотря на то, что многие характеристики таких систем изучены [4, 2], представления о строении гелей гребнеобразных полимеров не являются достаточно полными. Особый интерес представляют вопросы, связанные с природой фазового состояния гелей и характером структурных изменений, происходящих в процессе перехода гель — расплав.

Для решения этих вопросов в настоящей работе применен метод парамагнитного зонда (ПМЗ), неоднократно использовавшийся при исследовании полимеров [4]. Этот метод заключается в том, что в исследуемую систему в малой концентрации вводят парамагнитные молекулы (зонды), по спектру ЭПР которых можно судить об их локализации, получая тем самым информацию о локальных характеристиках среды. Как показано в работах [5—7], варьируя ПМЗ, можно независимо изучать разные области микрогетерогенных систем.

В качестве объекта исследования использовали гребнеобразный полимер — полигексадецилакрилат (ПА-16), синтез которого проводили по методике [8].

В качестве ПМЗ в работе использовали гидрофобные нитроксильные радикалы [9], изображенные ниже



Введение зондов в образцы осуществляли следующим образом. Зонды растворяли в *n*-октиловом спирте при концентрации 10^{-3} моль/л, затем готовили гели при нагревании смеси полимера и раствора зонда в запаянных ампулах при 80° в течение 12–15 час, до образования гомогенного раствора. Образование геля происходило при охлаждении этих растворов до комнатной температуры.

Спектры ЭПР регистрировали на ЭПР-спектрометре «Вариан» Е-4. Температуру в образце контролировали термопарой; точность термостатирования составляла $\pm 1^\circ$.

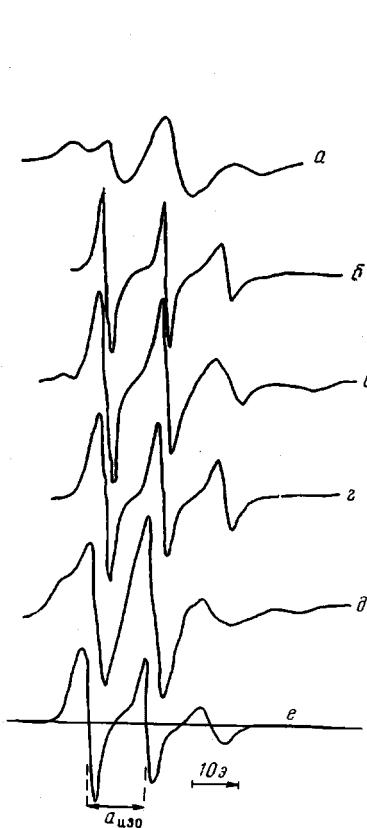


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР зонда III в 10- (a, б) и 70%-ных гелях ПА-16 (в, г) и чистом полимере (д, е) при -35 (a), -10 (б), -3 (в), 23 (г), 30 (д) и 36° (е)

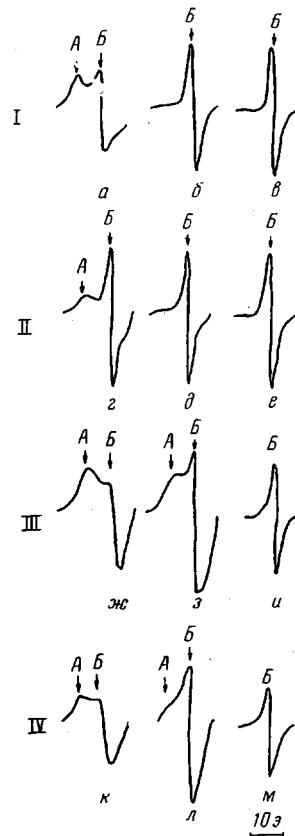


Рис. 2

Рис. 2. Низкотемпературная область спектров ЭПР зондов III (а–и) и IV (к–м) в 10- (а–е) и 70%-ных гелях (в–е) и полимере ПА-16 (ж–м) при -33 (а), -21 (б), -10 (в), -13 (г), -3 (д), 8 (е), 17 (ж), 29 (з), 36 (и), -2 (к), 14 (л) и 27° (м)

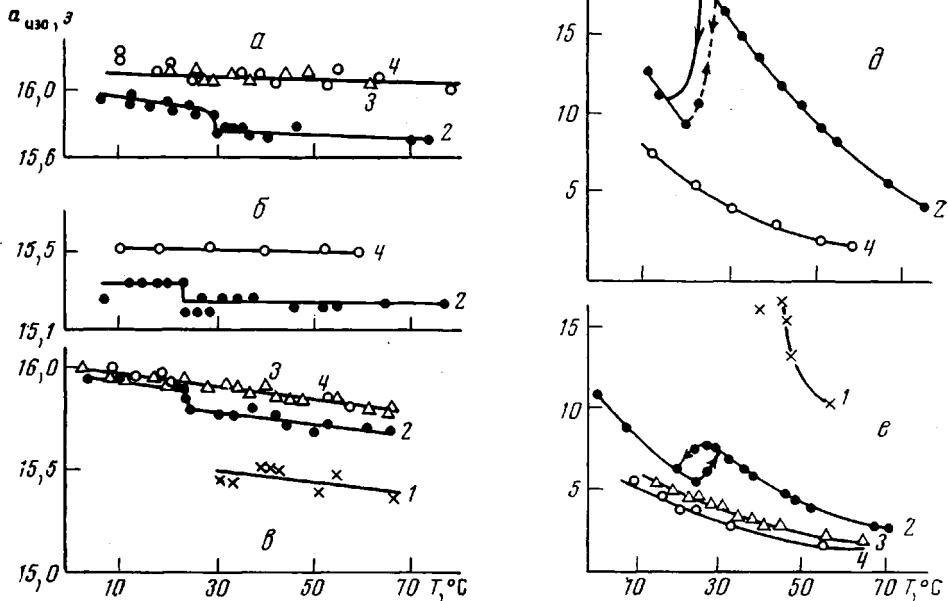
Из спектров ЭПР определяли время корреляции вращения радикала τ , характеризующее микровязкость окружения радикала. В тех случаях, когда это специально не оговорено, определение τ производили с помощью соотношения (1) из работы [10]. Величину изотропной константы сверхтонкой структуры $a_{\text{изо}}$, характеризующую полярность окружения группы N–O радикала, определяли как расстояние между компонентами спектра ЭПР, соответствующими магнитному квантовому числу спина ядра азота $m=1$ и 0.

В работе исследовали поведение зондов в 10- и 70%-ных растворах ПА-16, в *n*-октаноле и в полимере без растворителя.

В рамках метода ПМЗ одним из критериев гетерогенности исследуемой системы является появление составного спектра ЭПР зонда, растворенного в этой системе. Поэтому форма спектра ЭПР зонда III, включенного в ПА-16 и в его 10- и 70%-ные гели, была тщательно проанализирована в широком интервале температур ниже перехода гель – расплав. По своей

структуре и размерам зонд III подобен боковым цепям ПА-16, поэтому он должен хорошо встраиваться в структуры, образованные полимером. Как видно из рис. 1, 2, при достаточно низкой температуре спектры ЭПР представляют собой наложение по крайней мере двух спектров: спектра с τ в области «медленных» вращений ($\tau > 10^{-9}$ сек.) (A) и спектра с τ в области «быстрых» вращений ($\tau < 10^{-9}$ сек.) (B). Интенсивность «медленной» составляющей спектра с ростом температуры уменьшается, а ин-

Рис. 3. Зависимость $a_{\text{изо}}$ (a-e) и $\tau \cdot 10^{10}$ сек (e-e) от температуры для зондов I (a, e), II (b, d) и III (c, e) в ПА-16 (1), 70% (2) и 10%-ных гелях (3) и в октаноле (4)



тенсивность «быстрой» увеличивается как для полимера, так и для гелей (рис. 1, 2). Температура, при которой «медленная» компонента становится ненаблюдаемой, увеличивается с повышением концентрации полимера. Так, для 10%-ного геля ПА-16 с зондом III «медленная» компонента исчезает при -20° , для 70%-ного геля при 10° , а для полимера без растворителя — при 33° . Температура исчезновения медленной компоненты зависит также от размеров ПМЗ. Так, для ПА-16 с зондом IV она исчезает при 18° , а для 70%-ного геля с зондом II — при 15° . Эти температуры лежат ниже температуры плавления полимера, которая в гелях составляет 28° , а в полимере без растворителя 38° [1].

Необходимо отметить, что нормированное (деленное на A_{zz}) расстояние между крайними экстремумами «медленной» компоненты спектра совпадают между собой для 10- и 70%-ных гелей и для полимера, взятых при одной и той же температуре. Это свидетельствует о том, что величины τ зондов, соответствующих медленной части спектра, во всех этих системах

макс равны между собой [10]. Численные значения τ , оцененные с помощью [11] для диффузионной модели вращения зонда ($\delta=3$ э), имеют следующий порядок величин: $2 \cdot 10^{-7}$ при -45° , $4 \cdot 10^{-8}$ при -3° и $1,2 \cdot 10^{-8}$ сек. при 8° .

Для изучения структурных превращений геля при плавлении полимера были сняты температурные зависимости параметров $a_{изо}$ и τ «быстрого» спектра ЭПР зондов I–III в 10- и 70%-ных гелях и в полимере без растворителя (рис. 3). Плавление полимера без растворителя изучали также с помощью зонда IV. Зависимость τ (T) для этого зонда приведена на рис. 4.

Теперь перейдем к обсуждению результатов. Прежде всего рассмотрим вопрос о фазовом состоянии гелей. Существование «медленной» и «быстрой» компонент в спектре ЭПР означает, что в 10- и в 70%-ных гелях имеются по меньшей мере два места локализации ПМЗ.

Экспериментальные данные позволяют считать, что «медленную» компоненту дают зонды, локализованные в полимерных областях геля. Об этом, прежде всего, свидетельствует факт совпадения величин «медленной» компоненты спектра зонда III в ПА-16 и в гелях. Соответствующие ей значения τ намного больше значений τ для зонда III в октаноле. (Так, например, при -10° в случае октанола $\tau = 5 \cdot 10^{-10}$ сек., тогда как для «медленной» компоненты спектра $\tau = -8 \cdot 10^{-8}$ сек.) Увеличение температуры исчезновения медленной компоненты с увеличением концентрации полимера также свидетельствует в пользу того, что «медленную» компоненту дают зонды, вращающиеся в полимерных областях.

Чтобы определить локализацию зондов, ответственных за «быструю» компоненту спектра ЭПР, необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что величина $a_{изо}$ в 10%-ном геле совпадает с его значением в октаноле и отличается от его значения в полимере (рис. 3, а–в). Это означает, что в 10%-ном геле «быстро врачающиеся» зонды имеют практически «октанольное окружение».

В случае 70%-ного геля величина $a_{изо}$ несколько отличается от своего значения в октаноле, но все-таки и в этом случае можно заключить (рис. 3, в), что и в 70%-ном геле зонды, соответствующие «быстрой» части спектра, как и в случае 10%-ного геля, имеют преимущественно «октанольное окружение».

Таким образом, мы приходим к выводу, что гели полимера ПА-16 в октаноле имеют по крайней мере двухфазное строение, т. е. в них имеются достаточно обособленные полимерные участки и области, содержащие преимущественно растворитель.

Следует подчеркнуть, что даже при эквимольном соотношении полимера и растворителя (70 вес. % полимера) в системе указанная двухфазность сохраняется.

Наличие «медленной» и «быстрой» составляющих в спектре ЭПР полимера без растворителя следует, по-видимому, приписать обычному для полимеров разделению на кристаллические и аморфные области, предполагая, что «медленную» составляющую спектра, существующую только ниже температуры плавления полимера, дают зонды, локализованные в кристаллических областях, а «быструю», существующую как ниже, так и выше точки плавления, — зонды, локализованные в аморфных областях полимера. В рамках этой интерпретации аналогичная природа спектров зондов в по-

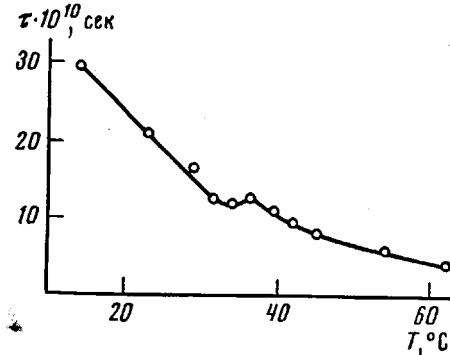


Рис. 4. Температурная зависимость τ зонда IV в ПА-16 в режиме нагревания

лимере и в его гелях свидетельствует о том, что полимерные области геля соответствуют кристаллическим областям полимера без растворителя, а посты с растворителем в геле соответствуют аморфным областям полимера.

Теперь рассмотрим структурные изменения, происходящие при фазовом переходе гель — расплав.

Как следует из данных рис. 3, *a*—*e* для 70%-ного геля ПА-16, плавление геля сопровождается падением величины $a_{изо}$ до значений, промежуточных для зондов в чистом полимере и чистом растворителе. (Моделирование наложения спектров с разными $a_{изо}$ показывает, что наблюдаемые спектры не являются наложением двух спектров, а представляют собой спектры с усредненным $a_{изо}$.) Следовательно, выше температуры плавления гель гомогенизируется. При этом возрастание τ в точке плавления 70%-ного геля свидетельствует об увеличении микропластичности локального окружения зонда.

Действительно, если в геле зонд локализован преимущественно в областях с октанолом, то в гомогенном растворе он контактирует как с молекулами растворителя, так и с сегментами макромолекул, получившими подвижность в результате плавления геля и имеющими меньшую подвижность по сравнению с молекулами октанола. Необходимо отметить, что подобное уменьшение коэффициента вращательной диффузии в точке перехода гель — расплав следует ожидать и для молекул растворителя, так как характер их движения, несомненно, совпадает с характером движения молекул зондов.

В 10%-ном образце температурные зависимости $a_{изо}$ и τ (рис. 3, *a*, *b*, *d*, *e*) остаются практически гладкими, так как указанные эффекты проявляются слабее, вследствие меньшего содержания полимера в системе.

Теперь рассмотрим плавление полимера без растворителя. Согласно предложенной выше интерпретации «быстрого» спектра, его значения τ (рис. 4) в области ниже температуры плавления полимера (38°) относятся к зондам, локализованным в его аморфных областях. Значения τ выше температуры плавления относятся к зондам, находящимся в гомогенном расплаве. Из рис. 4 видно, что микропластичность окружения зонда, локализованного в аморфной части полимера, при плавлении полимера несколько увеличивается, что свидетельствует, по-видимому, о несколько большей величине плотности расплава по сравнению с плотностью его аморфных областей ниже точки плавления.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 127.
2. Р. В. Тальрозе, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, J. Polymer Sci., C44, 35, 1974.
3. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, В. С. Петрухин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., Б13, 4, 1971.
4. А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 31.
5. А. Н. Кузнецов, В. А. Лившиц, Ж. физ. химии, 48, 2995, 1974.
6. А. Н. Кузнецов, В. А. Лившиц, Г. Г. Маленков, Л. А. Мельник, В. И. Сускина, Б. Г. Тенчев, Ж. физ. химии, 48, 3000, 1974.
7. А. Н. Кузнецов, В. А. Лившиц, Г. Г. Маленков, Л. А. Мельник, Б. Г. Тенчев, Ж. физ. химии, 48, 3005, 1974.
8. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
9. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», 1970; А. Б. Шапиро, Б. В. Розынов, Э. Г. Розанцев, Н. Ф. Кичерова, Л. А. Аксанова, Н. Н. Новикова, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 867; Э. Г. Розанцев, В. И. Сускина, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1191.
10. А. Н. Кузнецов, А. М. Вассерман, А. Волков, Н. Н. Корст, Chem. Phys. Letters, 12 103, 1971.
11. S. A. Goldman, G. B. Bruno, J. H. Freed, J. Phys. Chem., 76, 1858, 1972.