

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

# СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1976

УДК 532.7:541.64:537.22

## МЕХАНИЗМ РЕЛАКСАЦИИ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАССЛАИВАНИЯ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА

*Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская*

Проведено исследование двух процессов релаксации дипольной поляризации растворов фракций ПММА ниже температуры расслаивания. Анализ параметров данных процессов позволил сделать заключение о том, что процесс с большими временами релаксации отражает молекулярную подвижность полярных групп агрегированных макромолекул. Второй процесс с малыми временами релаксации связан с движением в неагрегированных глобулах.

Исследование молекулярной структуры растворов ниже температуры расслаивания  $T_p$  является одной из важных задач при изучении строения полимеров. Это обусловлено тем, что структура блочных полимеров в определенной степени зависит от надмолекулярных образований, формирующихся в процессе фазового разделения. Ограничение использование прямых структурных методов исследования  $< T_p$  делает весьма актуальным применение диэлектрического метода, который по изменению параметров, характеризующих молекулярную подвижность, позволяет сделать определенные заключения о структурообразовании в этих условиях. Проведенные ранее исследования ряда полимерных систем показали, что диэлектрический метод фиксирует процесс расслаивания раствора по изменению времени релаксации дипольной поляризации [1–3].

В данной работе проведено исследование релаксации дипольной поляризации растворов полимеров  $< T_p$  с целью идентификации и выяснения механизма релаксационных процессов, имеющих место в этих условиях и их связи со структурообразованием  $< T_p$ .

Исследовали фракции ПММА. Молекулярные массы, определенные по характеристической вязкости  $[\eta]$  в растворах толуола, а также значения  $[\eta]$  в плохом растворителе – изопропилбензоле (ИПБ), – в растворах которого проводили исследования, приведены ниже.

$M \cdot 10^{-4}$	3	7,2	75	180
[ $\eta$ ], дл/г:				
в толуоле	0,130	0,250	1,390	2,600
в ИПБ	0,085	0,130	0,450	1,000

Изучали температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  растворов ПММА и ИПБ ниже  $T_p$ . Концентрацию изменяли от 1,5 до 10%. Измерения проводили в диапазоне частот  $10^3$ – $10^7$  Гц при  $-60$ – $80^\circ$ . Методика диэлектрических измерений в данном интервале частот и температур описана ранее [4]. Температуру расслаивания, определенную по точке помутнения раствора, изменяли в интервале температур  $-6$ – $20^\circ$  в зависимости от соотношения молекулярной массы и концентрации раствора.

На рис. 1, а приведены зависимости  $\epsilon''$  от температуры для фракции ПММА с  $M=3 \cdot 10^4$  на частотах 10 и 50 кГц. Как видно, зависимость  $\epsilon'' - T$ , отражающая характер молекулярной подвижности в системе, определяется

при данной молекулярной массе концентрацией полимера в растворе. Для большой концентрации ( $c=9\%$ ) наблюдаются два процесса, фиксируемых по положению максимального значения  $\epsilon''$ . Один процесс расположен в области температур  $-80$ – $60^\circ$ , а другой – при более высоких температурах ( $T>-20^\circ$ ). Уменьшение концентрации приводит к постепенному вырождению процесса при высоких температурах, а в области сравнительно малых концентраций ( $\sim 1,5\%$ ) имеет место только низкотемпературный процесс. Положение максимума  $\epsilon_{\max}''$  для обоих процессов зависит от частоты, при повышении которой происходит сдвиг  $\epsilon_{\max}''$  в область более высоких темп-

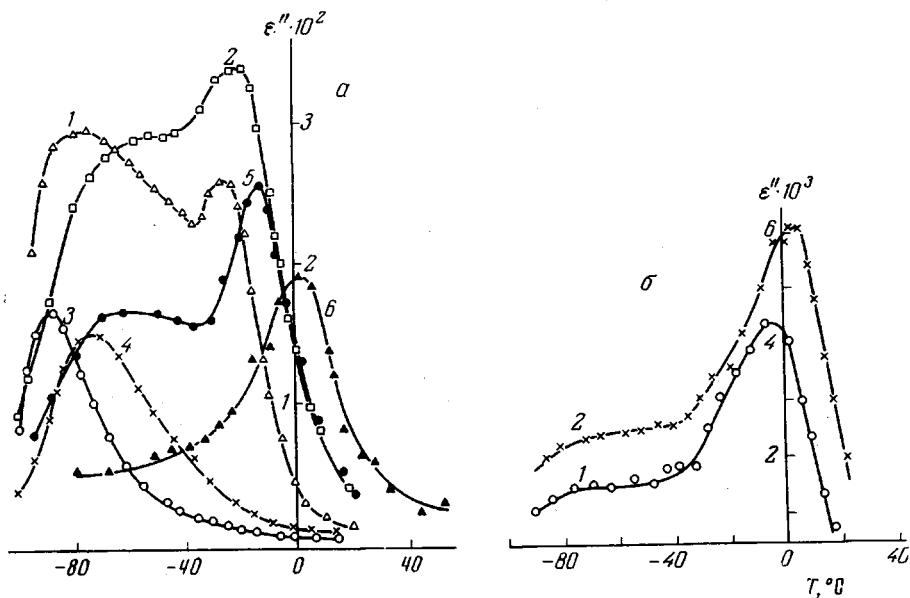


Рис. 1. Зависимость  $\epsilon''$  от температуры растворов ПММА в изопропилбензоле:  
а –  $f=10$  (1, 3),  $50$  кг/ (2, 4–6);  $c_2=9$  (1, 2),  $1,5$  (3, 4),  $5\%$  (5, 6);  $M=3 \cdot 10^4$  (1–4);  $7,2 \cdot 10^4$  (5)  
и  $75 \cdot 10^4$  (6); б –  $f=10$  (1),  $100$  кг/ (2);  $c_2=1,7\%$ ;  $M=7,2 \cdot 10^4$

ратур. Это свидетельствует о релаксационной природе обоих процессов, наблюдавшихся ниже температуры расслаивания системы. На рис. 1, а приведена зависимость  $\epsilon''$  от температуры фракций ПММА с большой молекулярной массой ( $M=7,2 \cdot 10^4$ ). Для растворов данной фракции фиксируется два релаксационных процесса, интенсивность каждого из которых определяется концентрацией полимера в растворе. Для больших концентраций более интенсивным является процесс в области высоких температур. Понижение концентрации приводит к большей интенсивности низкотемпературного процесса. Дальнейшее увеличение молекулярной массы приводит к постепенному вырождению процесса в области низких температур. Так, для ПММА с  $M=7,5 \cdot 10^5$  низкотемпературный процесс наблюдается для концентрации  $c_2=1,7\%$  (рис. 1, б). При  $c_2=5\%$  фиксируется только один процесс в области высоких температур (рис. 1, а, кривая б). В случае ПММА с  $M=1,8 \cdot 10^6$  обнаружить низкотемпературный процесс вообще не удалось даже для концентрации  $1\%$ .

Для того, чтобы сделать какие-либо заключения о природе и молекулярном механизме данных процессов необходимо проанализировать их количественные параметры: времена релаксации  $\tau$  и энергии активации  $U$ . На рис. 2 представлена зависимость  $\lg \tau$  от температуры фракции с  $M=7,2 \cdot 10^4$  ( $c_2=8\%$ ). Наличие двух процессов (I и II) в системе фиксируется различными прямолинейными зависимостями  $\lg \tau - 10^3/T$ . Это свидетельствует о том, что в обоих случаях изменение времени релаксации процессов под-

чиняется соотношению  $\tau = \tau_0 e^{U/kT}$ . Данное обстоятельство позволяет оценить величину энергии активации по наклону соответствующей прямой, а время релаксации из соотношения  $\tau = 1/2\pi f_{\max}$ , где  $f_{\max}$  — частота при  $\epsilon''$  имеет максимальные значения. Из рис. 2 видно, что процесс I, наблюдаемый в области высоких температур, характеризуется большими временами релаксации. Различие во временах релаксации процессов I и II при одной температуре может достигать нескольких порядков. Для процесса I при концентрации  $c_2 = 8\%$   $U = 35,5$  ккал/моль, а для процесса II — 8,5 ккал/моль. Такое большое различие во временах релаксации и энергиях активации двух про-

Рис. 2. Зависимость времен релаксации от температуры процессов I (1) и II (2) ниже  $T_p$  в растворе ПММА при  $c_2 = 8\%$ ,  $M = 7,2 \cdot 10^4$ ;  $3 - 5 - c_2 = 1,5; 3,0; 4,5\%$  соответственно,  $M = 3 \cdot 10^4$

Рис. 3. Зависимость энергии активации (1-3) и времени релаксации (4-6) процесса I от концентрации (a) и степени разбавления раствора ПММА в изопропилбензole (б);  $M = 7,2 \cdot 10^4$  (1, 4);  $75 \cdot 10^4$  (2, 5) и  $180 \cdot 10^4$  (3, 6)

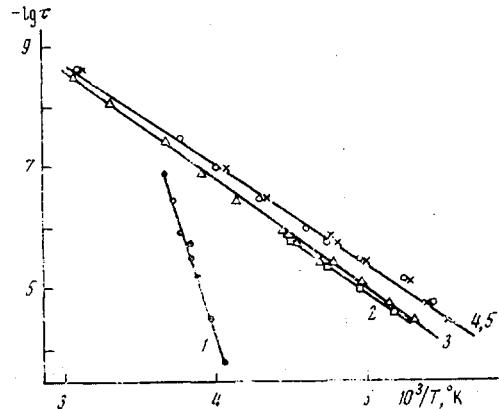


Рис. 2

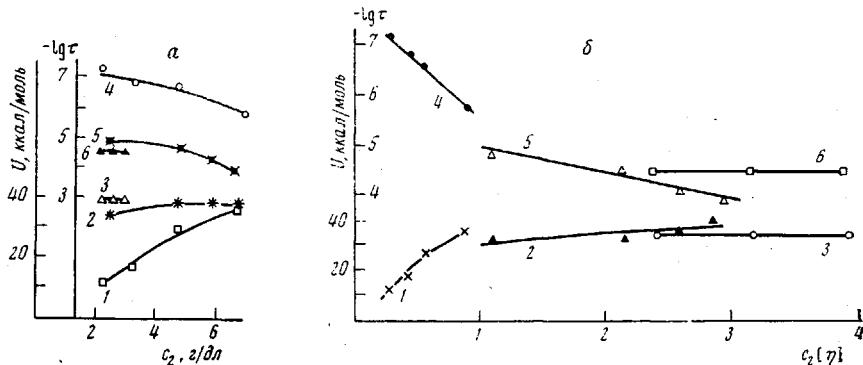


Рис. 3

цессов является следствием различия в кооперативности движения полярных групп полимерной цепи. Большие значения времен релаксации и энергий активации процесса I наблюдались для растворов всех фракций ПММА. При этом было установлено, что эти параметры зависят от концентрации и молекулярной массы полимера.

Из рис. 3, а видно, что при одной и той же концентрации времена релаксации для образцов с  $M = 3 \cdot 10^4$  и  $1,8 \cdot 10^6$  отличаются в 250 раз. Изменение времени релаксации при увеличении концентрации наиболее резко проявляется для низкомолекулярных образцов. Такие же закономерности можно отметить и для энергии активации. Для фракции ПММА с  $M = 7,2 \cdot 10^4$  при увеличении концентрации в 3 раза энергия активации изменяется от 10 до 35,5 ккал/моль. Для более высокомолекулярного образца ( $M = 7,5 \cdot 10^5$ ) то же изменение концентрации приводит к более слабому эффекту (от 32 до 38 ккал/моль). Резкое изменение  $\tau$  и  $U$  при варьировании концентрации и молекулярной массы указывает на возрастание кооперативности

релаксационного процесса в данных условиях. Это явление всегда связано с усилением молекулярного взаимодействия, что в действительности имеет место ниже температуры расслаивания и может быть связано с агрегированием в системе.

Рассмотрим процесс II, который характеризуется малыми временами релаксации и наблюдается в области низких температур. Наиболее отчетливо этот процесс проявляется в образцах с низкой молекулярной массой. На рис. 2 приведена зависимость  $\lg \tau - 1/T$  для растворов ПММА различных концентраций с  $M=3 \cdot 10^4$ . На основании этих данных были определены энергии активации и времена релаксации процесса II при  $-23^\circ$ , представленные ниже.

$c_2, \%$	1,5	4,5
$U, \text{ккал/моль}$	7,8	8,5
$-\lg \tau$	7,0	6,9

Видно, что здесь в отличие от процесса I  $\tau$  и  $U$  практически не зависят от концентрации. В данном процессе для растворов с  $c_2=1,5$  и 4,5% различие в  $U \leq 0,7 \text{ ккал/моль}$ , в то время как для процесса I подобное увеличение концентрации приводит к возрастанию энергии активации от 10 до 30 ккал/моль. Обращает на себя внимание и тот факт, что значения энергии активации и времени релаксации близки по своим значениям к тем, которые наблюдаются в растворах полимеров в плохих растворителях выше температуры расслаивания [5]. Малое значение  $\tau$  и  $U$ , а также слабая концентрационная зависимость этих параметров указывают на то, что процесс II отражает молекулярную подвижность полярных групп полимера в неагрегированных молекулах.

Наличие двух процессов релаксации дипольной поляризации ниже  $T_p$  непосредственно должно быть связано с диаграммой фазового состояния системы. При понижении температуры системы ниже  $T_p$  и соответственно пересечения бинодали происходит разделение раствора на две фазы, одна из которых является более концентрированной по отношению к другой. В соответствии с этим процесс релаксации дипольной поляризации с малыми временами релаксации и энергиями активации должен быть отнесен к молекулярному движению в малоконцентрированной фазе. В то же время процесс II, характеризуемый большими временами релаксации и энергиями активации, зависящими от исходной концентрации полимера в растворе, связан с молекулярной подвижностью групп полимерной цепи в высококонцентрированной фазе раствора. То обстоятельство, что два данных релаксационных процесса характеризуются своими закономерностями, свидетельствует о том, что они фиксируют молекулярную подвижность полярных групп полимерной цепи в различных структурных образованиях в двух фазах раствора. Как указывалось выше, времена релаксации и энергия активации процесса II совпадают с теми, которые имеют место для слабоконцентрированных растворов полимера в плохих по термодинамическому качеству растворителях. Так в растворе ПММА в ИПБ  $>T_p$   $U=8,5 \text{ ккал/моль}$  [6], как и для процесса I ниже  $T_p$ .

Это обстоятельство дает основание полагать, что релаксационные процессы  $>T_p$  в растворе и  $<T_p$  в малоконцентрированной фазе отражают один и тот же механизм молекулярной подвижности полярных групп полимерной цепи. Данное явление может быть понято, исходя из представлений, развиваемых Френкелем при рассмотрении термодинамики и морфологии фазовых переходов в полимерах [6].

При понижении температуры раствора ниже  $\theta$ -точки при сохранении термодинамической устойчивости раствора полимера в целом происходит внутримолекулярный переход клубок — глобула. В связи с этим процессы  $<\theta$ -точки, но  $>T_p$ , и процессы с малыми временами релаксации ( $<T_p$ )

могут быть связаны с подвижностью полярных групп в глобулах, которые существуют как выше  $T_p$ , так и сохраняются при определенных условиях расслаивания в малоконцентрированной фазе раствора ниже  $T_p$ . Отсутствие зависимости времени релаксации и энергии активации от концентрации раствора свидетельствует о том, что в малоконцентрированной фазе  $< T_p$  процессы агрегирования глобул сравнительно малы.

Второй процесс релаксации дипольной поляризации  $< T_p$  можно отнести к подвижности полярных групп в высококонцентрированной фазе раствора. Это предположение хорошо согласуется с тем, что времена релаксации и энергии активации зависят от исходной концентрации полимера в растворе и достигают больших величин по сравнению с теми, которые имеют место в разбавленных растворах. Увеличение  $\tau$  и  $U$  при повышении концентрации растворов является характерной чертой релаксационного поведения высококонцентрированных систем. Большие значения  $\tau$  и  $U$  в концентрированных растворах полимеров наблюдались для ряда систем [7–9]. Так для растворов ПММА по данным [8] энергия активации изменяется в широких пределах и для растворов с концентрацией 0,6–0,8 составляет 20–30 ккал/моль. Зависимость  $\tau$  и  $U$  от концентрации связывают обычно с изменением межцепного взаимодействия и увеличением степени кооперативности молекулярного движения полярных групп или образованием агрегированных структурных единиц в системе [1, 8, 9].

Однако вряд ли целесообразно полностью отождествлять явления, происходящие в концентрированных растворах, и процесс релаксации дипольной поляризации в концентрированной фазе  $< T_p$ . Обращает на себя внимание зависимость параметров релаксационного процесса  $< T_p$  от молекулярной массы, которая не проявляется в концентрированных растворах. В связи с этим можно предполагать, что процессы агрегирования и структурообразования  $< T_p$  в высококонцентрированной фазе будут определяться не только концентрацией, но и молекулярной массой полимера. Для анализа влияния этих факторов на процессы релаксации дипольной поляризации в высококонцентрированной фазе  $< T_p$  были рассмотрены зависимости  $\tau$  и  $U$  от обобщенного параметра  $c_2[\eta]$ , который является характеристикой степени разбавленности полимерного раствора и дает некоторую информацию о возможностях образования флюктуационной сетки в исходном растворе полимера. Наличие флюктуационной сетки может являться существенным фактором в формировании структур ниже  $T_p$ .

Как видно из рис. 3, б, наиболее резкое изменение релаксационных параметров в высококонцентрированной фазе наблюдается для растворов, исходная концентрация и молекулярный вес которых соответствуют значению  $c_2[\eta] < 1$ . При увеличении  $c_2[\eta]$  от 0,1 до 1,0  $U$  изменяется от 10 до 40 ккал/моль, а времена релаксации возрастают более, чем на два порядка. При  $c_2[\eta] > 1$  увеличение параметра  $c_2[\eta]$  влияет гораздо слабее на время релаксации и энергию активации процесса. Такая зависимость  $U$  и  $\tau$  от степени разбавления исходного раствора свидетельствует о том, что наиболее существенное влияние на молекулярную подвижность полярных групп в высококонцентрированной фазе оказывают процессы формирования флюктуационной сетки в разбавленных растворах, вплоть до значений  $c_2[\eta] \approx 1$ , т. е. характер структур, образующихся в концентрированной фазе  $< T_p$  определяется степенью разбавленности исходного полимерного раствора. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что зависимость  $\tau$  и  $U$  от  $c_2[\eta]$  не является единой для всех фракций. Так, при  $c_2[\eta] \approx 3$  для фракции с  $M = 7,5 \cdot 10^5$   $\tau$  и  $U$  больше, чем соответствующие значения для более высокомолекулярного образца, т. е. молекулярная подвижность полярных групп в структурных образованиях растворов этих двух фракций различна.

Анализируя данные, относящиеся к процессу I, можно считать, что этот процесс отражает молекулярную подвижность полярных групп полимерной цепи в агрегированных структурах, образующихся ниже температуры расслаивания в высококонцентрированной фазе раствора. При этом структура

агрегированных образований определяется степенью разбавленности исходного раствора и условиями формирования в нем флюктуационной сетки.

Таким образом, на основании представленных данных видно, что наличие двух релаксационных процессов  $\langle T_p \rangle$  является отражением сложной морфологической структуры системы в этих условиях.

Диэлектрический метод фиксирует не только макроскопическое расчленение и появление двухфазного состояния системы, но по анализу молекулярных характеристик позволяет сделать определенные заключения о характере молекулярных структур, образующихся в этих условиях.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 73, 1973.
  2. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Коллоидн. ж., 35, 957, 1973.
  3. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., B16, 28, 1974.
  4. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966.
  5. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Е. Б. Миловская, Е. П. Конн, Э. П. Скворцов, Высокомолек. соед., B18, 3, 1976.
  6. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Успехи физики и химии полимеров, «Химия», 1970.
  7. Л. П. Бубнова, Л. Л. Бурштейн, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., A16, 2029, 1974.
  8. А. И. Суворова, Т. И. Шолохович, В. А. Соловьевник, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A14, 2674, 1972.
  9. Д. М. Миркамилов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., A11, 1017, 1969.
-