

УДК 541.64 : 537.226

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ГЕЛЕЙ
НЕКОТОРЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова,
В. П. Шибаев, Н. А. Платэ*

Проведено исследование диэлектрической поляризации и дипольных моментов гелий гребнеобразных полимеров. Показано, что макроскопическому образованию геля предпосыпает конформационный переход на внутримолекулярном уровне в растворе, зависящий от структуры растворителя и полимера. Показано, что степень дефектности надмолекулярной структуры геля определяется также химической природой полимера и растворителя.

При исследовании строения и свойств гелей одним из наименее изученных вопросов является вопрос о конформационных и структурных особенностях этих систем на молекулярном уровне. Информация в этом направлении может быть получена при исследовании термообратимых гелей на основе гребнеобразных полимеров диэлектрическим методом.

В данной работе было проведено исследование равновесной диэлектрической поляризации ряда гелеобразующих систем с целью выявления влияния структуры полимера и растворителя на диэлектрические параметры этих систем в широкой области температур, включающей гелеобразование. В качестве объектов исследования были выбраны системы полигексадецилакрилат (ПА-16) — декан, ПА-16 — толуол, полиоктадецилакриламид (ПАА-18) — толуол. Исследование первых двух систем представляло интерес с точки зрения выяснения роли структурного подобия молекул растворителя и полимера на процессы гелеобразования. Система ПАА-18 — толуол отличается от ПА-16 — толуол наличием специфического взаимодействия типа водородной связи, которое может быть существенным фактором, определяющим структуру геля.

Синтезы ПА-16 и ПАА-18 описаны в работах [1, 7]. Исследование диэлектрической поляризации проводили путем измерения диэлектрической проницаемости разбавленных растворов полимеров (мольные концентрации не превышали 1,5%) в платиновом стеклянном конденсаторе на звуковом мосте типа TESLA BM-400. Для всех систем определяли удельные диэлектрические инкременты при заданной концентрации $\delta = \Delta\epsilon/\Delta w_2 = \epsilon_{12} - \epsilon_1/w_2$, где ϵ_{12} , ϵ_1 — диэлектрические проницаемости раствора и растворителя соответственно, w_2 — весовая концентрация полимера в растворе. Величина диэлектрического инкремента δ пропорциональна квадрату дипольного момента [2], который является структурной характеристикой системы, определяющей взаимную корреляцию полярных групп при данной температуре и концентрации.

Для ПАА-18 были определены дипольные моменты при бесконечном разбавлении. Как известно [3], величина дипольного момента, рассчитанная на мономерное звено, является структурной и конформационной характеристикой цепи, определяемой условиями внутреннего вращения в макромолекуле полимера. Методика измерения и расчеты дипольных моментов аналогичны описанным ранее [4].

На рис. 1 представлены зависимости диэлектрической проницаемости от температуры растворов ПА-16 — декан, ПА-16 — толуол (мольная доля 0,01) и ПАА-18 — толуол (мольная доля 0,001). Здесь же для сравнения

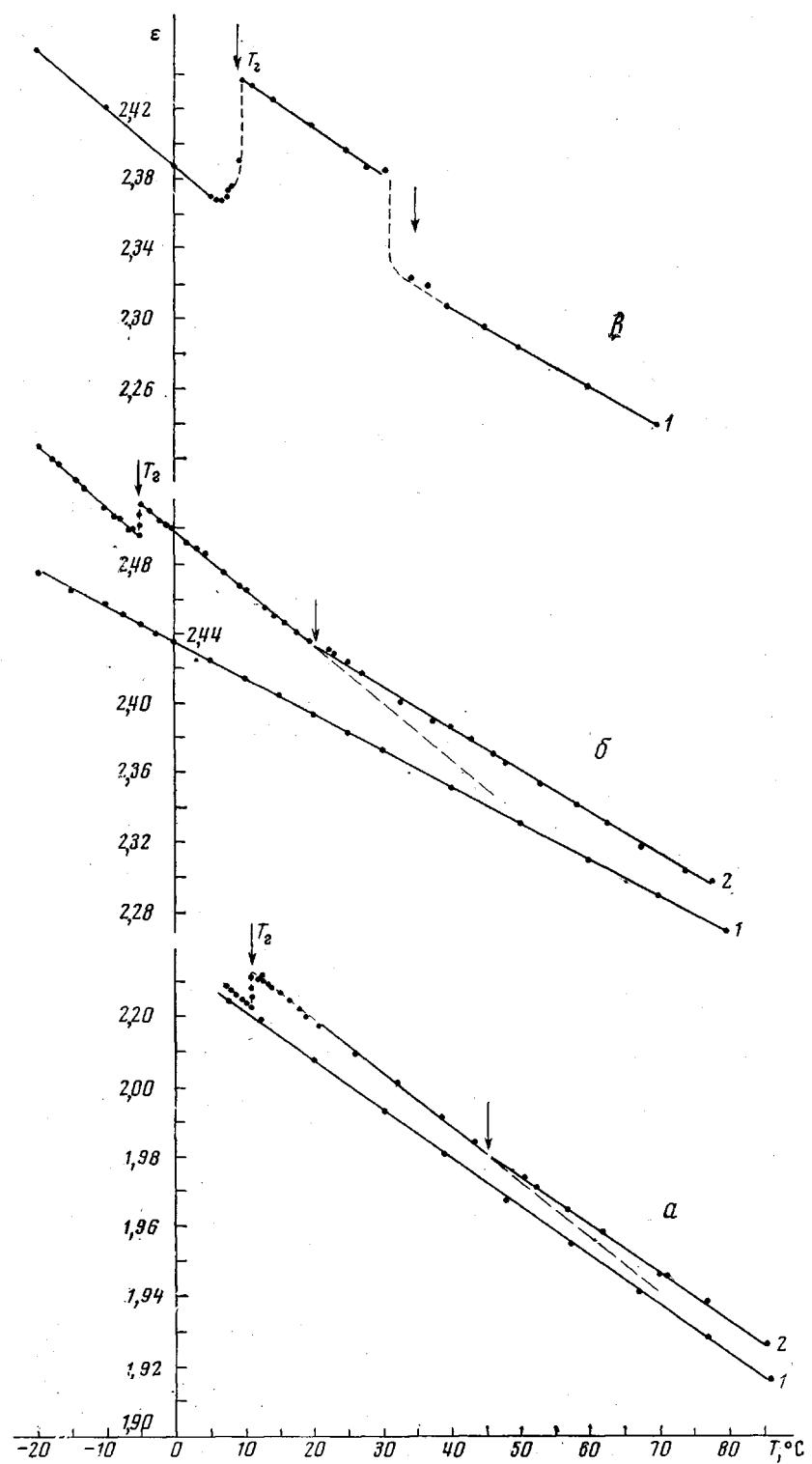


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости растворов ПАА-18, ПА-16 и растворителей от температуры для систем ПА-16 — декан (а), ПА-16 — толуол (б) и ПАА-18 — толуол (с): 1 — растворы; 2 — чистый растворитель

приведена зависимость диэлектрической проницаемости от температуры чистого растворителя. Как видно из представленных данных, температурная зависимость ϵ растворов полимеров имеет две особенности по сравнению с чистым растворителем. Во-первых, при определенной температуре для каждой из систем происходит резкое изменение ϵ , что, как отмечалось ранее, свидетельствует об образовании (в этих условиях) геля [5]. Температуры гелеобразования T_g для представленных систем составляют +11, -5, +10°. Во-вторых, при температурах, достаточно далеких от температур гелеобразования (25–30°), т. е. в условиях истинных растворов для систем ПА-16 – декан и ПА-16 – толуол, наблюдается изменение температур-

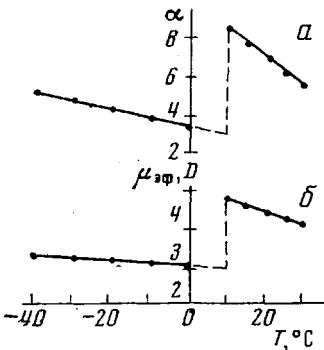


Рис. 2

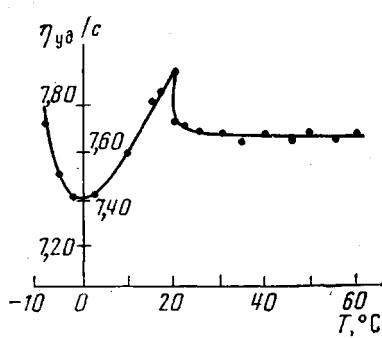


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость диэлектрического инкремента при бесконечном разбавлении (а) и дипольного момента (б) от температуры для раствора ПАА-18 в толуоле

Рис. 3. Зависимость удельной приведенной вязкости от температуры для ПА-16 в толуоле (весовая концентрация 1,1%)

шего коэффициента диэлектрической проницаемости $d\epsilon/dT$, а для системы ПАА-18 – толуол резкий разрыв в монотонности хода $\epsilon-T$. Соответствующие изменения имеют место и в температурной зависимости диэлектрического инкремента при данной концентрации δ и диэлектрического инкремента в условиях бесконечного разбавления α (рис. 2). Так как диэлектрический инкремент определяется дипольным моментом и взаимной корреляцией полярных групп, то указанное выше аномальное изменение этих величин при $T > T_g$ и $T = T_g$ является следствием определенных структурных перестроек, в результате которых имеет место изменение взаимного расположения полярных групп. Это подтверждает высказанную ранее точку зрения о том, что процесс гелеобразования включает две стадии в изменении структуры системы: начальную, происходящую в растворе при $T > T_g$, и вторую при $T = T_g$ [6].

Рассмотрим особенности структурных изменений, происходящих в растворах выше T_g .

Ранее нами было проведено исследование дипольных моментов, характеристической вязкости, ИК-спектров разбавленных растворов ПАА в толуоле [7]. Было показано, что при $T=30-40^\circ$, т. е. при температурах на 25° выше T_g , имеет место конформационный переход на молекулярном уровне. Эти исследования показали, что в данных условиях реализуется переход от одного типа внутримолекулярной структурной упорядоченности к другому. По-видимому, указанный переход является определенной ступенью в структурной перестройке, необходимой для последующего образования молекулярной сетки в геле при $T=T_g$.

Изменение температурного коэффициента ϵ и диэлектрического инкремента для растворов ПА-16 – толуол и ПА-16 – декан свидетельствует о том, что данное явление имеет место и в этих системах, т. е. в условиях, предшествующих гелеобразованию при температурах на 25–30° выше T_g ,

во всех случаях наблюдаются структурные перестройки, приводящие к изменению взаимной ориентации полярных групп полимера.

Конформационный переход в растворе ПА-16 – толуол фиксируется также не только по изменению температурного коэффициента диэлектрической проницаемости, но и по температурной зависимости приведенной вязкости. Из рис. 3 видно, что при 20° имеет место аномальное изменение приведенной вязкости, свидетельствующее также о конформационных изменениях на молекулярном уровне.

Сопоставляя результаты (рис. 1 *a, б*) для систем ПА-16 – декан и ПА-16 – толуол, однако, видно, что изменение температурного коэффициента ϵ при $T > T_g$ в этих системах различно. Для ПА-16 – декан оно составляет $\sim 13\%$, для ПА-16 – толуол наблюдаемый эффект больше и составляет $\sim 26\%$. Ранее отмечалось влияние структурного подобия молекул растворителя и боковых ответвлений полимера на процессы гелеобразования [8]. В данном случае различное изменение диэлектрических параметров в декане и в толуоле показывает, что характер конформационных изменений в растворе, которые происходят на ранних стадиях структурных перестроек, предшествующих гелеобразованию, также зависит от растворителя. Согласно концепции, развивающейся в [9], начальный этап гелеобразования может представлять внутримолекулярную агрегацию боковых групп, которой предшествует конформационный переход на уровне отдельных макромолекул. Исходя из полученных данных по температурной зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрического инкремента, видно, что конформационный переход наиболее сильно выражен в системе ПАА-18 – толуол с характерным специфическим взаимодействием типа водородной связи. В системах, где подобное взаимодействие отсутствует (ПАА-16 – декан, ПА-16 – толуол), характер перехода зависит от растворителя и проявляется значительно слабее в растворителе сходной с полимером химической структуры. Это свидетельствует о том, что в данной системе (ПА-16 – декан) последующее образование геля требует значительно меньших конформационных перестроек на молекулярном уровне.

Наиболее резкое изменение диэлектрических параметров в процессе гелеобразования происходит при $T = T_g$. На рис. 2 приведено значение диэлектрического инкремента при бесконечном разбавлении для ПАА-18 – толуол. Из рисунка видно, что в интервале температур $0 - +10^\circ$ величина α изменяется более чем в 2 раза, что соответствует уменьшению дипольного момента от $4,9 D$ до $3D$. Подобное резкое уменьшение дипольного момента при гелеобразовании свидетельствует об изменении конформационных свойств и соответственно взаимной корреляции и заторможенности внутреннего вращения диполей в геле.

На рис. 4 приведено значение диэлектрического инкремента при данной концентрации раствора δ для систем ПА-16 – декан и ПА-16 – толуол. Изменение δ при гелеобразовании для ПА-16 – декан составляет $\sim 70\%$, а для ПА-16 – толуол $\sim 30\%$.

Таким образом, общим для всех исследованных гелеобразующих систем является резкое уменьшение диэлектрического инкремента и, следовательно, дипольного момента при $T = T_g$. Максимальное уменьшение дипольного

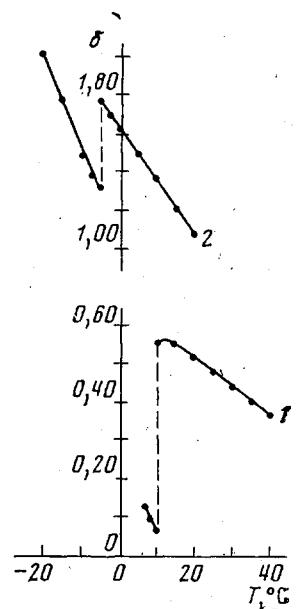


Рис. 4. Зависимость удельного диэлектрического инкремента от температуры для ПА-16 в декане (1) и в толуоле (2)

момента наблюдается в растворах ПАА-18 (от 4,9 до 3D изменение инкремента составляет более 100%), наименьшее — для ПА-16 — толуол, т. е. наблюдаемый эффект зависит от природы полимера и растворителя. Известно, что углеводороды в растворах гребнеобразных полимеров оказывают заметное влияние на структуру сетки геля. В частности, на рентгенограммах гелей гребнеобразных полимеров в углеводородах появляются максимумы высших порядков, отсутствующие в других растворителях [8]. Это позволяет считать надмолекулярную структуру углеводородных гелей более совершенной. В связи с этим степень взаимной ориентации и корреляции полярных групп в углеводородных гелях должна быть выше, чем в гелях в других растворителях. Это находится в полном соответствии с тем, что переход от раствора к гелю ПА-16 в декане сопровождается более резким уменьшением диэлектрического инкремента, чем в геле ПА-16 — толуол. В соответствии с этим можно считать, что структура сетки геля ПА-16 — толуол является более дефектной, чем ПА-16 — декан.

Таким образом, приведенные исследования диэлектрической поляризации гелеобразующих систем показывают, что данный метод позволяет выявить определенные структурные аспекты процесса гелеобразования на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

Исходя из полученных данных, можно предполагать, что образованию геля в макроскопическом понимании предшествуют явления на молекулярном уровне в растворе при температурах на 20–30° выше $T=T_g$. Характер конформационных перестроек на этом этапе определяется природой полимера и растворителя. Наименьшие изменения здесь характерны для систем без специфического взаимодействия и в растворителях сходной с полимером химической структурой. Второй этап гелеобразования при $T=T_g$, характеризуется формированием надмолекулярной структуры. По диэлектрическим данным, наиболее совершенная структура сетки имеет место в системах со специфическим взаимодействием (типа водородной связи) и в растворителях, сходных по химической структуре с макромолекулами полимера.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
2. A. Wada, J. Chem. Phys., 31, 495, 1959.
3. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
4. Т. И. Борисова, Л. Л. Бирштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B17, 397, 1975.
5. А. И. Артиухов, Т. И. Борисова, Л. Л. Бирштейн, Д. А. Дмитриченко, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A17, 2552, 1975.
6. Р. В. Тальрозе, Диссертация, 1973.
7. Т. И. Борисова, Л. Л. Бирштейн, Т. П. Степанова, В. М. Моисеенко, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., B18, 550, 1976.
8. В. П. Шибаев, Диссертация, 1974.
9. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, В. П. Касаикин, Е. А. Терентьевая, С. А. Агранова, В. Г. Баранов, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B17, 124, 1975.