

УДК 541(64+24):532.77

**О ВЛИЯНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ПАРАМЕТРЫ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ**

Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П.

Проведено исследование релаксации дипольной поляризации и дипольных моментов в растворах фракций полиметилметакрилата в плохом по термодинамическому качеству растворителе изопропилбензоле. Показано наличие молекулярно-массовой зависимости времени релаксации мелкомасштабного процесса и дипольного момента.

При исследовании релаксации дипольной поляризации растворов полимеров умеренной концентрации в плохих растворителях была обнаружена зависимость времени релаксации τ мелкомасштабного локального движения от молекулярной массы полимера [1]. Ранее это явление наблюдалось только в случае крупномасштабных форм движения, т. е. движения макромолекулы как целого [2]. Так как τ локальных процессов зависит в первую очередь от молекулярного взаимодействия в системе, то указанное явление свидетельствовало о влиянии молекулярной массы полимера на параметры молекулярного взаимодействия в этих условиях. Представляется важным оценить, определяется наблюдаемый эффект внутри- или межцепными взаимодействиями в полимерной системе. С этой целью необходимо более детальное изучение указанного явления.

В данной работе было проведено изучение молекулярной подвижности локального типа методом релаксации дипольной поляризации и дипольных моментов фракций ПММА. ПММА является типичным гибкоцепным полимером, у которого отсутствует продольная составляющая дипольного момента. В связи с этим для ПММА характерно проявление локальных форм теплового движения и отсутствие влияния объемных эффектов на величину дипольного момента [3]. Молекулярная подвижность в разбавленных растворах и дипольные моменты этого полимера в хороших растворителях подробно исследовали в работах [4, 5]. Поэтому в данной работе основное внимание было уделено исследованию ПММА в плохом растворителе.

Зависимость времени релаксации дипольной поляризации от молекулярной массы. Изучение релаксации дипольной поляризации проводили на двух фракциях ПММА с $M=4,3 \cdot 10^5$ и $7,5 \cdot 10^5$ в диапазоне концентраций 1–10% в изопропилбензоле (ИПБ), плохом по термодинамическому качеству растворителю [1]. С целью определения θ -точки в системе ПММА – ИПБ были сняты диаграммы фазового расслоения ряда фракций ПММА. Расчет θ -точки, которая составляла $\theta=26^\circ$, был проведен по уравнению Флори [6].

Время релаксации дипольной поляризации τ определяли из исследования температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' в интервале температур $+90^\circ - -90^\circ$ и диапазоне частот $10^4 - 10^8$ Гц. Измерение данных характеристик в диапазоне частот $10^4 - 10^6$ Гц выполнено на Q-метре типа Е 4-7 в ячейке, описанной ранее [4], в диапазоне $10^6 - 10^8$ Гц на установке с коаксиальным резонатором [7]. Приготовление образцов для диэлектрических измерений растворов описано в [4].

Примером исходных экспериментальных данных, которые были получены при исследовании релаксации дипольной поляризации, является зависимость ϵ'' от температуры для растворов ПММА с $M=4,3 \cdot 10^5$ в ИПБ на частоте $6,7 \cdot 10^7 \text{ Гц}$, приведенная на рис. 1. Из частотно-температурных зависимостей ϵ' и ϵ'' были определены времена релаксации при различных температурах для растворов всех концентраций.

Основной интерес представляет анализ изменения времени релаксации от концентрации и молекулярной массы полимера. На рис. 2 представле-

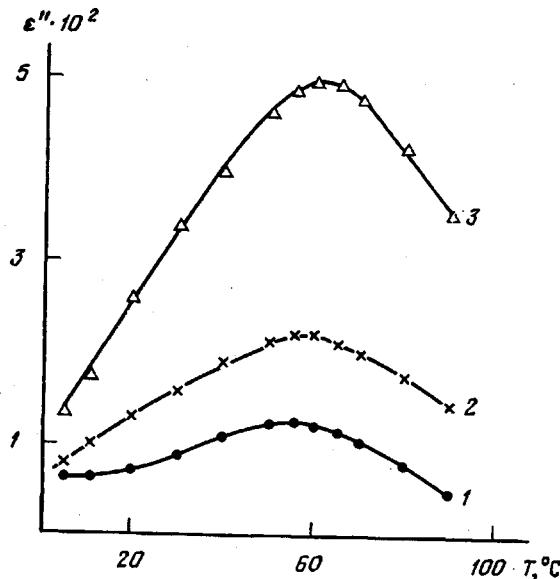


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры растворов ПММА ($M=4,3 \cdot 10^5$) в ИПБ, $f=6,7 \cdot 10^7 \text{ Гц}$ (1 – 2, 2 – 5, 3 – 9,7 %)

Рис. 2. Зависимость времени релаксации от концентрации растворов ПММА в ИПБ, 50°; $M=3 \cdot 10^4$ (1), $9,2 \cdot 10^4$ (2), $4,3 \cdot 10^5$ (3), $7,5 \cdot 10^5$ (4)

Рис. 3. Зависимость времени релаксации от молекулярной массы в растворах ПММА в ИПБ, 50°; 1 – бесконечное разбавление, 2 – 3 %

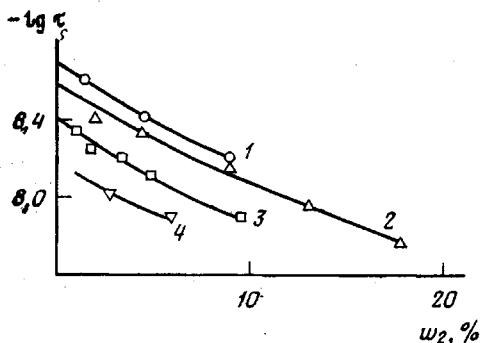


Рис. 2

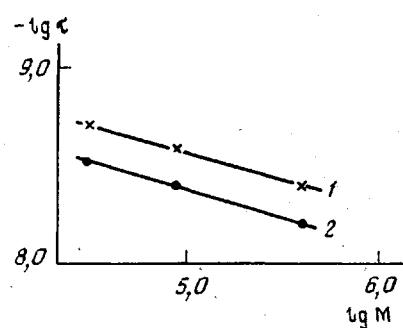


Рис. 3

ны зависимости времени релаксации от концентрации при 50° для исследованных в данной работе полимеров ($M=4,3 \cdot 10^5$ и $7,5 \cdot 10^5$) и результаты для ПММА с $M=3 \cdot 10^4$ и $9,2 \cdot 10^4$, полученные нами ранее. Порядок величины τ для всех концентраций характеризует внутримолекулярную подвижность локального типа. По абсолютному значению τ в плохом растворителе ИПБ больше, чем в хорошем растворителе толуоле [1]. Это явление неоднократно отмечалось при исследовании внутримолекулярной подвижности в плохих и хороших растворителях различными методами [8, 9]. Однако важно отметить, что во всем исследованном диапазоне концентраций время релаксации зависит от молекулярной массы полимера. При этом изменение молекулярной массы от $3 \cdot 10^4$ до $7,5 \cdot 10^5$ приводит к увеличению τ в ~ 5 раз. Таким образом, в плохом по термодина-

ническому качеству растворителе проявляются новые специфические зависимости времени релаксации дипольной поляризации мелкомасштабного типа от молекулярной массы полимера, которые не наблюдались ранее при исследовании в хороших растворителях [8]. Данные рис. 2 позволяют проанализировать изменение τ от M при конечной концентрации полимера в растворе и при бесконечном разбавлении. Эти результаты приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что зависимость τ от M имеет место как при конечной концентрации полимера в растворе, где определенный вклад в величину τ вносит межмолекулярное взаимодействие, так и при бесконечном разбавлении. Существование зависимости τ от M для раствора при бесконечном разбавлении свидетельствует о том, что параметры внутрицепного близкодействия определяются в плохом растворителе молекулярной массой полимера. Непосредственная информация в этом направлении может быть получена при исследовании дипольных моментов в плохих растворителях полимеров различной молекулярной массы.

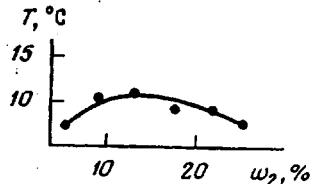


Рис. 4. Диаграмма фазового состояния для фракции ПММА ($M=9,2 \cdot 10^4$) в изопропилбензоле

теле молекулярной массой в этом направлении может быть получена при исследовании дипольных моментов в плохих растворителях полимеров различной молекулярной массы.

Зависимость дипольных моментов от молекулярной массы полимера. Дипольные моменты определяли для ПММА с $M=9,2 \cdot 10^4$ и $1,8 \cdot 10^6$ на основе измерения концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости и удельных объемов растворов с экстраполяцией на бесконечное разбавление в двух растворителях: толуоле и ИПБ. Диэлектрическую проницаемость растворов измеряли в коаксиальном трехэлектродном платиновом стеклянном конденсаторе на звуковом мосте типа TESLA BM-400 с точностью 0,1%. Удельные объемы растворов определяли в капиллярном пикнометре и пикнометре-дилатометре с точностью 0,02–0,05%.

Дипольные моменты рассчитывали по формуле Дебая с экстраполяцией на бесконечное разбавление по методу Кумпера [5]

$$\mu = 0,0128 \{ (P_{2\infty} - R_D) T \}^{1/2} \quad (1)$$

$$P_{2\infty} = \frac{3 \cdot \alpha \cdot v_0}{(\varepsilon_0 + 2)^2} M + (v_0 + \beta) \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} M, \quad (2)$$

где μ – дипольный момент, R_D – мольная рефракция, $P_{2\infty}$, ε_0 и v_0 – мольная поляризация, диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении; $\alpha = (d\varepsilon/dw_2)_{w_2=0}$ и $\beta = (dv/dw_2)_{w_2=0}$ определяются из зависимостей диэлектрической проницаемости и удельного объема от концентрации полимера в растворе. Точность определения дипольного момента составляла $\pm 0,02$ Дебай [10]. Температурный интервал измерения дипольного момента в ИПБ определялся условиями фазового расслоения в системе. Для ПММА с $M=9,2 \cdot 10^4$ была снята диаграмма фазового состояния (рис. 4), из которой были определены критические параметры системы: критическая концентрация составляла $w_k=12,5\%$ и критическая температура $T_k=11^\circ$. В связи с этим температурные измерения дипольных моментов для обеих фракций ПММА проводили в области температур 40 – 80° , где было исключено влияние предкритических явлений.

На рис. 5 представлены температурные зависимости инкремента диэлектрической проницаемости $d\varepsilon/dw_2$, инкремента удельного объема dv/dw_2 и дипольного момента μ ПММА с $M=9,2 \cdot 10^4$ в ИПБ и толуоле и ПММА с $M=1,8 \cdot 10^6$ в ИПБ, в толуоле данные для ПММА ($M=1,8 \cdot 10^6$) приведены при 20° . Абсолютное значение диэлектрического инкремента для высокомолекулярной фракции ПММА оказываются меньше во всем температурном интервале. Эти различия находят отражение в соответствующих величинах дипольных моментов. Из рис. 5 видно, что в хорошем растворителе толуоле дипольный момент ПММА не зависит от молекулярной массы полимера. Значение дипольного момента ПММА с $M=1,8 \cdot 10^6$, измеренного при 20° , хорошо совпадает с дипольным моментом фракции ПММА с $M=9,2 \cdot 10^4$. Независимость дипольного момента от

молекулярной массы отмечалась неоднократно при исследовании в хороших растворителях [11, 12]. Ухудшение термодинамического качества приводит к появлению зависимости дипольного момента от растворителя и молекулярной массы. Дипольный момент в ИПБ для ПММА с $M = 1,8 \cdot 10^8$ уменьшается при 50° до 1,22 Дебай по сравнению с дипольным моментом ПММА с $M = 9,2 \cdot 10^4$, который составляет 1,35 Дебай. Различие в величинах дипольных моментов в ИПБ сохраняется во всем температурном интервале, однако следует отметить, что повышение температуры и соответствующее улучшение термодинамического качества растворителя уменьшает этот эффект. Чем меньше молекулярная масса полимера, тем слабее влияние на дипольный момент ухудшения термодинамического качества растворителя. Как видно из рис. 5, начиная с 60° , величины дипольного момента ПММА с $M = 9,2 \cdot 10^4$ в ИПБ совпадают с таковыми в толуоле. Изменение дипольного момента при ухудшении термодинамического качества растворителя отмечалось нами ранее при исследовании поли-*n*-хлорстиrolа [13] и поли- β -нафтилметакрилата [14]. Отсутствие продольной составляющей дипольного момента во всех исследованных системах исключало рассмотрение данного явления с точки зрения влияния объемных эффектов на дипольный момент [3]. С другой стороны, известно, что дипольный момент является прямой характеристикой близкодействия в полимерной цепи. В связи с этим зависимость дипольного момента от термодинамического качества растворителя и молекулярной массы в плохом растворителе свидетельствует о влиянии этих факторов на внутрицепное взаимодействие. Таким образом, анализируя зависимость времени релаксации дипольной поляризации в разбавленных и концентрированных растворах от молекулярной массы, можно считать, что определяющую роль в этом эффекте играет внутрицепное взаимодействие.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 XII 1977

Литература

1. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A20, 428, 1978.
2. A. M. North, Chem. Soc. Rev., 1, 49, 1972.
3. K. Nagai, J. Ishikawa, Polymer J., 2, 416, 1971.
4. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966.
5. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A12, 1345, 1970.
6. P. Flory, Principles of the Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
7. А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Заводск. лаб., 32, 488, 1966.
8. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 73, 1973.
9. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
10. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Андреева, Заводск. лаб., 33, 1583, 1967.
11. C. G. Le Fevre, R. J. W. Le Fevre, F. M. Pakkens, J. Chem. Soc., 1960, 1814.
12. Le de Brouckere, A. Lecoq, Bull. Soc. chim. belges, 70, 549, 1961.
13. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., B14, 28, 1974.

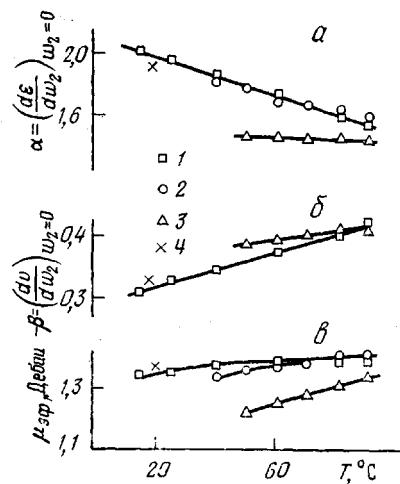


Рис. 5. Зависимость инкремента диэлектрической проницаемости (a), удельного объема (б) и дипольного момента (в) от температуры
1, 4 — ПММА в толуоле; 2, 3 — в ИПБ ($M = 9,2 \cdot 10^4$ (1, 2); $1,8 \cdot 10^8$ (3, 4))

14. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., А17, 883, 1975.
15. О. Б. Птицын, Т. М. Бирштейн, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.

THE EFFECT OF MOLECULAR MASS ON THE PARAMETERS OF
MOLECULAR MOBILITY AND MOLECULAR INTERACTION
IN POLYMER SOLUTIONS

Burshtein L. L., Maltnovskaya V. P., Stepanova T. P.

Summary

The relaxation of dipolar polarization and dipolar moments in the solutions of polymethyl methacrylate fractions has been investigated in the thermodynamically poor solvent – isopropylbenzene. The presence of the mass-molecular relationship between the small-scale process relaxation time and dipolar moment is shown.
