

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

1980

№ 12

УДК 541(64+24):547.39

О ВЛИЯНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ВЯЗКОСТЬ УМЕРЕННО КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА — МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Шаховская Л. И., Краева Л. В., Мезенцева Л. И.

Проведены измерения вязкостей растворов в диметилформамиде полиметилметакрилата и сополимеров метилметакрилата — метакриловой кислоты с $M > 10^5$ в широком интервале температур и напряжений сдвига. Сопоставлены свойства растворов сополимеров метилметакрилата — метакриловой кислоты, полученных радикальной сополимеризацией и методом гидролиза. Показано, что содержание метилметакрилатных звеньев в сополимере практически не влияет на вязкость растворов. Изучены зависимости вязкости и активационных параметров вязкого течения систем от молекулярной массы. Обнаружено, что в зависимости $\eta \sim M^\alpha$ величина α больше значения 3, 4, известного для расплавов и растворов гибкоцепных неполярных полимеров.

Величина молекулярной массы полимеров является важнейшим параметром, определяющим их основные свойства. Теоретические представления о взаимосвязи ММ и свойств полимеров позволили объяснить многие реологические закономерности расплавов и концентрированных растворов полимеров, в частности зависимость $\eta \sim M^{3.4}$ для $M > M_{kp}$ [1—4]. Однако в ряде случаев [5—8] наблюдается более резкая зависимость вязкости от ММ, которая указывает на необходимость учета специфических взаимодействий в отдельных системах.

С этих позиций особый интерес вызывает поведение растворов полимеров MMA, для которых характерна внутримолекулярная и межмолекулярная стереоассоциация сегментов [9]. Это должно обуславливать более упорядоченную и менее флуктуационную структуру растворов полимеров, что необходимо должно проявляться при изучении их вязкостных свойств.

В данной работе изучено влияние ММ и температуры на вязкость 7%-ных растворов в ДМФ восьми образцов ПММА и сополимеров MMA с метакриловой кислотой (МАК).

Использовали промышленные образцы сополимеров MMA-МАК различных ММ и с близким содержанием МАК-звеньев. ПММА получали этерификацией образцов сополимеров по методике работы [10]. Полноту метилирования определяли титрованием 0,5%-ного раствора полимера в ДМФ 0,001 N спиртовым раствором KOH в присутствии фенолфталеина [10].

С целью выяснения влияния содержания МАК-звеньев на вязкость концентрированных растворов сополимеров методом гидролиза этерифицированного образца СП-1 90%-ной серной кислотой в весовом отношении 1 : 20 при 30° получены сополимеры с различным содержанием кислотных групп (5,4, 9,5 и 15,0%) путем изменения времени гидролиза. Последующие превращения сополимеров в ПММА и определение ММ показали, что в данных условиях деструкция не наблюдается.

Определение ММ образцов сополимеров после их метилирования проводили вискозиметрически в бензole при 25° с использованием формулы: $[\eta] = 4,68 \cdot 10^{-5} M^{0.77}$ [11]. Методом турbidиметрического титрования [12] установлено, что все образцы характеризуются близкими значениями ММР. Количественную оценку ширины ММР проводили по данным фракционирования образцов сополи-

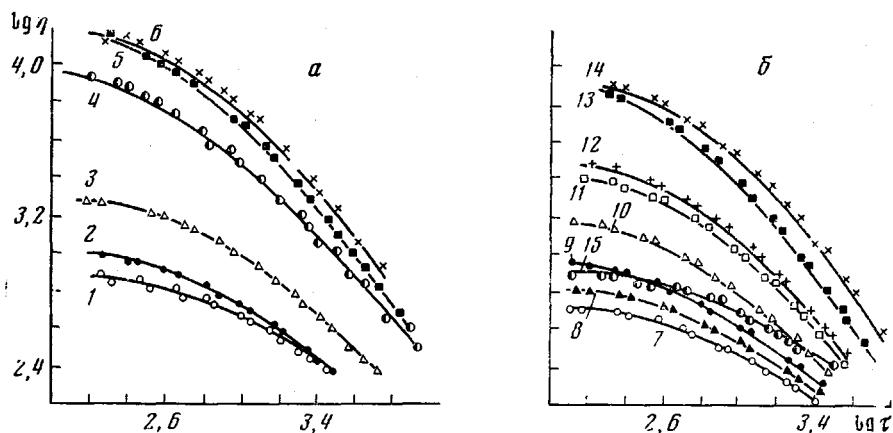


Рис. 1. Зависимость $\lg \eta$ от $\lg \tau$ для растворов полимеров в ДМФ при 20°:
 1 — А-1, 2 — А-2, 3 — А-3, 4 — А-4, 5 — А-5, 6 — А-6, 7 — СПМ-1, 8 — СПМ-2, 9 — СПМ-3,
 10 — СПМ-4, 11 — СПМ-6, 12 — СПМ-5, 13 — СПМ-8, 14 — СПМ-9 и 15 — ГСП (9,5%
 МАК-звеньев)

меров. Фракционирование проводили методом дробного осаждения из 3%-ных растворов сополимеров в ацетоне смесью дихлорэтан:гексан=1:2 по весу при 25°. Степень полидисперсности $\bar{n} = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ изменяли в пределах от 1,1 до 1,2 для исследованных образцов.

Микроструктуру цепи ПММА оценивали по данным спектров ЯМР высокого разрешения, при этом содержание изотактических триад составило 14%, гетеротактических — 32% и синдиотактических — 54%. Основные характеристики исследуемых образцов представлены в таблице.

Вязкость 7%-ных растворов ПММА и сополимеров в ДМФ измерена на ротационном вискозиметре «РеоТест», работающем при постоянных скоростях сдвига.

Основные характеристики исследованных образцов

Сополимер ММА — МАК	Содержание МАК, %	$M \cdot 10^{-6}$	ПММА	$[\eta]$, $\text{г}/\text{дл}$ (бензоль, 25°)	$M \cdot 10^{-6}$
СПМ-1	11,5	0,86	А-1	1,73	0,87
СПМ-2	11,3	0,94	А-2	1,97	1,00
СПМ-3	11,5	0,98	А-3	2,41	1,43
СПМ-4	11,5	1,11	А-4	2,78	1,52
СПМ-5	10,8	1,35	А-5	2,80	1,58
СПМ-6	12,0	1,48	А-6	2,93	1,66
СПМ-7	11,6	1,49			
СПМ-8	11,7	1,55			
СПМ-9	11,7	1,63			

Используемый интервал скорости деформации составлял $D_v = 1,5 - 1310 \text{ с}^{-1}$, $T = 20 - 60^\circ$. Температуру во время измерений поддерживали постоянной с помощью термостата U-10 с точностью $\pm 0,2^\circ$. Длительность термостатирования при 20, 30, 40, 50 и 60° перед измерениями составляла 30 мин. Ошибка эксперимента не превышала 3%.

На рис. 1 представлены кривые течения растворов ПММА и сополимеров в координатах $\lg \eta$ — $\lg \tau$ при 20°. Значения вязкостей растворов сополимеров и ПММА, полученных этерификацией сополимера, близки при 60°. При понижении температуры проявляются различия в вязкостях, при 20° эти различия значительны.

На рис. 2 представлены результаты измерений вязкости 7%-ных растворов сополимеров в ДМФ с различным содержанием звеньев МАК при пяти температурах. Видно, что введение МАК в полимерную цепь до 15% практически не изменяет вязкости растворов. Эти данные позволяют считать, что найденные различия в вязкостях образцов промышленных сополимеров (см. рис. 1) определяются различиями в ММ.

Однако из сопоставления кривых течения растворов гидролизованных сополимеров (ГСП) и промыщленных сополимеров, полученных радикальной сополимеризацией, видно, что вязкость гидролизованных сополимеров выше, чем у радикальных сополимеров во всем интервале температур и напряжений сдвига. В этом, по-видимому, проявляется различное распределение звеньев МАК в сополимерах, полученных разными способами. Известно [13] влияние характера распределения звеньев в цепи макромолекулы на реологические и механические свойства ряда сополимеров.

Расчеты энергий активаций вязкого течения ΔH исследованных растворов показали, что

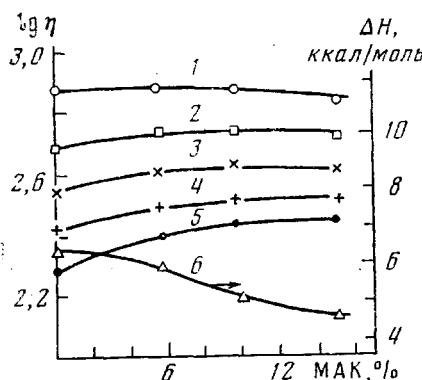


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифма эффективной вязкости (1-5) и энергии активации вязкого течения (6) от содержания МАК-звеньев в гидролизованных сополимерах для растворов в ДМФ ($c=7\%$) при 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 60° (5)

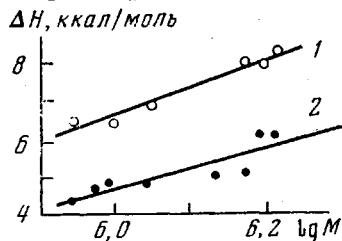


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость энергии активации вязкого течения растворов ПММА (1) и сополимера MMA-МАК (2) от логарифма молекулярной массы ($c=7\%$)

ΔH ПММА выше величины ΔH растворов гидролизованных и радикальных сополимеров (рис. 2, 3). Это, по-видимому, и отражается в различном соотношении вязостей между ПММА и сополимерами, полученными разными способами, при изменении температуры.

Результаты обработки зависимости вязкости от температуры для всех исследуемых нами образцов представлены на рис. 3 в виде зависимости энергии активации вязкого течения ΔH от ММ. Видно, что эта зависимость ΔH от $\lg M$ для растворов ПММА имеет больший наклон, чем для сополимеров.

С позиций теории активационного течения расплавов полимеров [14] температурный коэффициент вязкости $\Delta H = \frac{d \ln \eta}{d(1/T)}$, определяющий величину теплоты активации вязкого течения, не должен зависеть от ММ в области их больших значений. Расчеты энергий активации вязкого течения расплавов большого числа полимеров [1] действительно показывают, что величина ΔH зависит от ММ в области $M < 10^4$, а далее становится постоянной величиной, характерной для данного полимера.

Как видно из представленных нами данных для ПММА и сополимеров, а также и результатов для ПВС и полиакриламида, полученных в работах [15, 16], величина энергии активации зависит от ММ. Теоретический анализ этой зависимости дан недавно в работе [17], где показана возможность влияния ММ и качества растворителя на составляющую энергии активации вязкого течения, определяемую межмолекулярными взаимодействиями в растворах полимеров.

Эти факты свидетельствуют о том, что сложившееся ранее мнение о независимости основного активационного параметра ΔH от ММ в области $M > M_{kp}$ для растворов полимеров не всегда оправдано. Индивидуальные особенности макромолекул и конкретные условия (температура, концент-

рация, качество растворителя, гибкость) могут вносить существенные изменения в надмолекулярную структуру полимерных растворов, а это, в свою очередь, может приводить к отклонениям от общепринятых закономерностей в поведении растворов. Так, например, интенсивные исследования поведения растворов жесткоцепных полимеров в последние годы выявили ряд аномальных закономерностей, в частности в зависимости η от ММ и концентрации, обусловленных образованием мезофазы в определенных условиях [8]. В частности, для поли- γ -бензил-L-глутамата и поли- n -

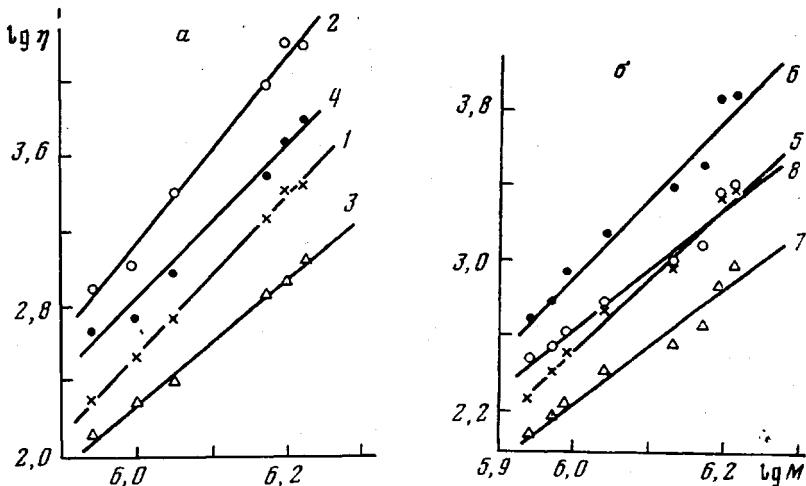


Рис. 4. Зависимость логарифма эффективной вязкости растворов ПММА (а) и сополимера ММА—МАК (б) от логарифма молекулярной массы ($c=7\%$ в ДМФ):

1, 3, 5, 7 — 60, 2, 4, 6, 8 — 20°; $\lg \tau = 2,2$ (1, 2, 5, 6) и 3,0 (3, 4, 7, 8)

бензамида установлена зависимость η от ММ в степени порядка 8, что не вытекает из существующих представлений о структуре концентрированных растворов полимеров. По-видимому, эти отклонения вызваны дополнительным вкладом упорядоченных микрообластей в структуру растворов.

На рис. 4 представлены полученные нами зависимости $\lg \eta$ от $\lg M$ для 7%-ных растворов ПММА и сополимера в ДМФ. Видно, что эти зависимости носят линейный характер с наклонами прямых, различающимися для растворов ПММА и сополимеров ММА — МАК. При этом значения тангенса угла наклона превышают известное литературное значение $\alpha=3,4$ в зависимости $\eta \sim M^\alpha$ и изменяются в пределах от 4,8 (для ПММА) и 3,9 (для сополимера) при 20° и $\lg \tau=2,2$ до 3,4 (для ПММА) и 2,8 (для сополимера) при 60° и $\lg \tau=3,0$.

Ранее аномальную зависимость η от ММ для ПММА наблюдали также в диэтилфталате при концентрации 11,3 и 22,3% [7] и в расплавах [5, 6]. Эти данные позволяют считать полученную закономерность характерной особенностью концентрированных растворов ПММА.

Возможно, что такие аномальные вязкостные свойства растворов ПММА и сополимера ММА — МАК с малым содержанием МАК-звеньев, по крайней мере по сравнению с неполярными полимерами, такими, например, как полистирол, вызваны специфическими внутримолекулярными взаимодействиями триад различной стереорегулярности или ассоциацией ММА-звеньев, что обеспечивает дополнительный вклад в величину α . Некоторое уменьшение значения α в зависимости η от M для растворов сополимеров ММА — МАК вызвано частичным нарушением стереоспецифического взаимодействия при введении МАК-звеньев в ПММА-цепь.

Проведенные нами измерения η в широком интервале температур для образцов различных ММ позволили нам рассмотреть их влияние на вели-

чины активационных параметров вязкого течения (ΔG , ΔH , ΔS). Расчет ΔG и ΔS проведен по методу, предложенному Тагер в работе [18]. Сопоставление данных по зависимости активационных параметров вязкого течения от ММ показало, что основной вклад в изменение ΔG и вязкости растворов вносит возрастание ΔH , тогда как ΔS практически не изменяется с ростом ММ. Поскольку ΔH характеризует прочность структуры в растворах, а ΔS — степень их упорядоченности, полученные данные показывают, что с ростом ММ степень упорядоченности стереоассоциатов не изменяется, а лишь увеличивается их число.

Возрастание ΔS с увеличением ММ, найденное для каучукоподобных полимеров [14, 18], связывают с тем, что с ростом ММ вероятность согласованного движения сегментов будет уменьшаться, что и вызывает увеличение ΔS . В случае растворов ПММА стереоассоциация сегментов различной микроструктуры как бы исключает необходимость такого рода согласования при течении, что, по-видимому, и обеспечивает независимость ΔS от ММ.

Таким образом, полученные данные показывают, что закономерности, наблюдающиеся для течения концентрированных растворов, требуют индивидуального подхода с учетом возможных типов взаимодействий в полимерных системах.

Томский государственный
университет им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
13 VII 1979

Литература

1. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977.
2. T. G. Fox, J. Polymer Sci., C 9, 35, 1965.
3. G. C. Berry, T. G. Fox, Advances. Polymer Sci., 5, 261, 1968.
4. T. G. Fox, Rheologe, 1, 347, 1955.
5. S. Onogi, T. Masuda, T. Ibaragi, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 222, 110, 1968.
6. T. Masuda, K. Kitagawa, S. Onogi, Polymer J., 1, 418, 1970.
7. W. W. Graessley, H. W. Pennline, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 2347, 1974.
8. С. П. Папков, В. Г. Куличихин, Жидкокристаллическое состояние полимеров, «Химия», 1977.
9. Е. А. Бекетров, Л. А. Бимендина, Интерполимерные комплексы, «Наука», 1977.
10. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, О. В. Исханов, В. М. Лучкина, Высокомолек. соед., 5, 24, 1963.
11. В. Н. Цветков, В. Н. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., A8, 1045, 1966.
12. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964.
13. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977.
14. С. Глесстон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
15. V. Yanagisawa, M. Matsumoto, J. Colloid. Sci., 17, 426, 1962.
16. T. Yanagida, A. Feramoto, H. Fujita, J. Phys. Chem., 72, 1265, 1968.
17. В. П. Будтов, В сб. Карбоценные полимеры, «Наука», 1977, стр. 173.
18. А. А. Тагер, Г. О. Ботвинник, Высокомолек. соед., A16, 1284, 1974.

ON THE INFLUENCE OF THE MOLECULAR MASS ON THE VISCOSITY OF THE SOLUTIONS OF POLYMETHYLMETHACRYLATE AND COPOLYMERS OF METHYL METHACRYLATE WITH METHACRYLIC ACID AT MODERATE CONCENTRATIONS *Shakhovskaya L. I., Kraeva L. V., Mezentseva L. I.*

Summary

The influence of the molecular mass on the viscosity and activation parameters of solutions of PMMA and of copolymers of MMA with MAA has been studied. It has been found that the value α in the relation $\eta \sim M^\alpha$ is more than 3.4 being characteristic for most polymers and copolymers of MMA in the range $M=10^4-10^6$. The values of the activation energy also depend on the molecular mass, this fact indicates the main contribution of the activation energy into dependence of η upon the molecular mass. The anomalous behaviour of the polymer solutions is explained by the stereospecific interactions between monomer units of PMMA.