

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1982

УДК 541.64:532.77

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ОЛИГОМЕРНЫХ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТОВ РАЗНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ

Филатова Н.Н., Россина Д. Я., Евреинов В.В.,
Энтелис С.Г.

С целью оценки размеров и гибкости молекул в растворе исследована характеристическая вязкость олигомерных диэтиленгликольадипинатов различной функциональности. Установлено, что вискозиметрическая константа Хаггинса для исследованных растворов в метилэтилкетоне находится в пределах 0,2–0,5, уменьшается с ростом функциональности и не зависит от молекулярной массы в ряду близкой функциональности. Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы подчиняется уравнению $[\eta] = K_0 \cdot M^{0.5}$ в то же время она неоднозначна для олигоэфиров разной функциональности. Из определения характеристической вязкости оценены средние размеры молекул. Показано, что перsistентная длина олигомерных макромолекул зависит от количества гидроксильных групп в молекуле, она растет при переходе от бесфункционального олигоэфира к бифункциональному. Полученная величина перsistентной длины характеризует олигомерные диэтиленгликольадипинаты как гибкоцепные полимеры.

Растворы низкомолекулярных полимеров, т. е. олигомеров, обладают рядом особенностей, из-за которых основные положения теории растворов полимеров не всегда применимы к олигомерам [1]. Весьма актуальным является изучение поведения в растворе короткоцепных молекул различной химической природы. В последнее десятилетие показана определяющая роль функциональности на свойства олигомеров [2], однако до сих пор изучают главным образом зависимости вязкости от молекулярной массы без учета влияния функциональности на вязкостное поведение растворов.

Данная работа посвящена изучению зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы олигоэфиров различной функциональности. В качестве объекта исследования была выбрана система олигодиэтиленгликольадипинат (ОДЭГА) — метилэтилкетон (МЭК), ранее использованная при хроматографическом разделении ОДЭГА по типам функциональности [3].

Были исследованы нефракционированные олигоэфиры. Распределение по ММР и типам функциональности (РТФ) олигомеров определяли методом градиентного фракционирования на силикагеле. Полидисперсность по молекулярным массам для разных образцов составила 1,11–1,52 и по типам функциональности — 1,04–2,04 [3]. Среднечисленные молекулярные массы \bar{M}_n измеряли широко используемым в настоящее время методом ИТЭК (измерение тепловых эффектов конденсации) [4]. Константу прибора определяли по полиэтиленгликолям различной молекулярной массы (400–4000) с узким ММР (фирма «Merck-Schuchardt München»). Определение константы, как и последующие измерения молекулярных масс исследуемых олигомеров, проводили по 2–5 концентрациям при $303 \pm 0,1$ К в МЭК в диапазоне концентраций от 0,1 до 4 вес. % с экстраполяцией на нулевое разбавление линейной зависимости показаний Δt шкалы регистрирующего прибора от концентрации. Ошибка определения не превышала $\pm 5\%$. Кроме того, значения молекулярных масс исследованных образцов неоднократно воспроизводились на усовершенствованном в нашей лаборатории приборе ИТЭК-2М, чувствительность которого позволяет использовать растворы с концентрацией до 10^{-5} по мольным долям.

Содержание концевых гидроксильных групп для расчета эквивалентной молекулярной массы $M_{экв}$ определяли ИК-спектроскопически в ТГФ, используя зависимость оптической плотности полосы поглощения OH-группы (3460 см^{-1}) от весового содержания их в олигомере. Ошибка определения 5% [5].

Среднечисленная функциональность $f_n = \bar{M}_n / M_{экв}$.

Измерения вязкости проводили в вискозиметре Уббелоде. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли экстраполяцией к нулю концентрационной зависимости приведенной вязкости по трем-пяти разбавлениям. На рис. 1 показаны некоторые экспериментальные результаты определения $[\eta]$. Время истечения растворителя 85 с, $298 \pm 0,05$ К. Концентрация исходных растворов 5–12 г/дл. Хотя эта концентрация ниже той, при которой возможно возникновение межмолекулярных взаимодействий ($\sim 1/[n]$), отсутствие ассоциации олигомерных молекул в растворе дополнительно подтверждено методом ИТЭК.

Как известно, одним из способов обнаружения ассоциатов является метод определения молекулярной массы полимера. Поэтому в широком интервале концентраций были измерены M_n олигомеров, различающихся по функциональности и молекулярной массе (табл. 1). Из табл. 1 следует, что даже при очень больших

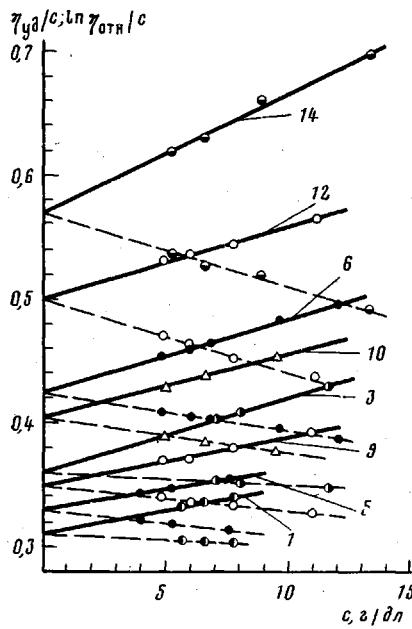


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/с$ (сплошные линии) и $\ln \eta_{отв}/с$ (штриховые линии) для растворов ОДЭГА в МЭК. Цифры у прямых соответствуют номерам образцов в табл. 2

Рис. 2. Влияние средненесущей функциональности олигоэфиров на величину вискозиметрической константы k'

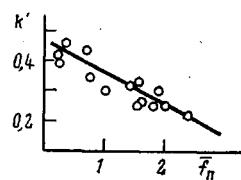


Рис. 2

концентрациях наблюдаются лишь незначительные расхождения значений M_n . Таким образом, исследуемая система ОДЭГА–МЭК не склонна к образованию ассоциатов в данных условиях.

В табл. 2 представлены физико-химические характеристики исследованных ОДЭГА и вязкостные свойства растворов в МЭК. Для исследованных олигомеров МЭК является «хорошим» растворителем, что следует из величины вискозиметрической константы Хаггинса k' , которая зависит от природы растворителя и обычно для полимеров в хороших растворителях составляет 0,2–0,3. Необходимо отметить, что для некоторых олигомеров при уменьшении длины цепи вискозиметрическая константа принимает аномально большие значения [1], в то время как для изученных объектов не наблюдается роста константы Хаггинса с уменьшением молекулярной массы до 300. Интерпретация экспериментальных данных в координатах $k'-f_n$ (рис. 2) свидетельствует о тенденции к уменьшению константы Хаггинса с ростом функциональности ОДЭГА, т. е. с ростом количества гидроксильных групп. На основании этого можно сделать вывод о том, что хотя МЭК и является хорошим растворителем, его термодинамическое качество заметно ухудшается для олигоэфиров при переходе от бифункционального олигомера к образцу, не имеющему концевых групп.

На рис. 3 показана зависимость $[\eta]$ от M в логарифмических координатах для олигоэфиров разной функциональности в растворе в МЭК. Как видно, эта зависимость подчиняется уравнению Марка – Куна – Хаувинка $[\eta] = K_0 \cdot M^a$. Однако следует подчеркнуть, что вместо одной прямой для олигомеров гомологического ряда получена серия прямых, что указывает на различие в значениях константы K_0 . Вычисленные K_0 составляют $13,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$ для бесфункционального, $14,9 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$ для моно- и $17,6 \pm$

Таблица 1

Значения M_n при различных концентрациях олигомеров в растворе в МЭК

Олигомер	c, вес. %	M_n (ИТЭК)
Бесфункциональный ($f_n=0,22$), $M_n=510$	0,17 3,05 6,14 9,49 12,30 13,40	510 540 490 520 530 520
Монофункциональный ($f=1,01$), $M_n=480$	0,17 0,23 3,09 6,50 8,90 10,90 13,20	480 490 500 440 460 430 450
Бифункциональный ($f=1,6$), $M_n=1090$	0,04 1,24 2,91 5,76 9,17 15,60 19,20	980 1120 1060 990 970 1010 1000

Таблица 2

Физико-химические характеристики и гидродинамические параметры ОДЭГА в метилэтилкетоне

Тип олигомера	Образец, №	\bar{M}_n	[ОН], %	\bar{f}_n	$[\eta]^{25^\circ}$, дЛ/г	K' по Хаггинсу	$\langle S^* \rangle^{1/2}$, Å
Бесфункциональный	1	510	0,75	0,22	$0,0310 \pm 0,0004$	0,42	6,2
	2	580	0,71	0,24	$0,0310 \pm 0,0005$	0,39	6,5
	3	710	0,70	0,38	$0,0360 \pm 0,0002$	0,46	7,5
	4	760	0,81	0,36	$0,0430 \pm 0,0005$	0,42	8,2
Монофункциональный	5	480	3,60	1,01	$0,0330 \pm 0,0004$	0,30	6,2
	6	780	1,65	0,76	$0,0424 \pm 0,0004$	0,34	8,2
	7	910	1,34	0,72	$0,0445 \pm 0,0005$	0,42	8,9
	8	1120	2,12	1,40	$0,0515 \pm 0,0003$	0,32	10,1
Бифункциональный	9	330	9,3	1,81	$0,0350 \pm 0,0005$	0,25	5,5
	10	550	5,05	1,63	$0,0405 \pm 0,0005$	0,32	7,1
	11	700	3,98	1,64	$0,0480 \pm 0,0010$	0,26	8,3
	12	740	4,65	1,98	$0,0500 \pm 0,0003$	0,25	8,6
	13	800	5,18	2,43	$0,0525 \pm 0,0005$	0,22	9,0
	14	950	3,46	1,92	$0,0570 \pm 0,0005$	0,30	9,9
	15	1090	2,45	1,57	$0,0595 \pm 0,0005$	0,32	10,5
	16	1910	1,40	1,57	$0,0865 \pm 0,0005$	0,25	14,8

$\pm 0,3 \cdot 10^{-4}$ для бифункционального ОДЭГА. Следовательно, зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы неодинакова для олигоэфиров разной функциональности. Поэтому при определении молекулярной массы по уравнению Марка — Куна — Хаувиника необходимо учитывать содержание реакционноспособных функциональных групп, так как величина K_0 будет постоянна только в ряду олигомеров близкой функциональности.

Наклон полученной серии прямых во всех случаях практически постоянен и равен 0,5. Даже добавление 20% нерастворителя гексана к МЭК ($k_{\text{смес}}=0,45$) практически не влияет на величину наклона. Таким образом,

зависимость $[\eta] - M$ для ОДЭГА в хорошем растворителе аналогична зависимости в θ -растворителе, хотя термодинамические условия для этого состояния не осуществляются. Кроме того, при исследовании этой зависимости для бифункциональных ОДЭГА в других растворителях (ацетон, этиловый спирт) получены аналогичные результаты ($\alpha=0,5$) [6]. Определенные нами $[\eta]$ для олигоэфира ($f_n=2$) в этих же растворителях практически совпадают с приведенными в работе [6]. Наши данные указаны точками A и B на соответствующих прямых рис. 3 и 4.

Подобные явления наблюдались для многих полимеров низкой молекулярной массы [7–10]. Такой экспериментальный факт можно объяснить тем, что коэффициент набухания олигомеров в хороших растворителях близок к единице. Это вызывается по-видимому, уменьшением или

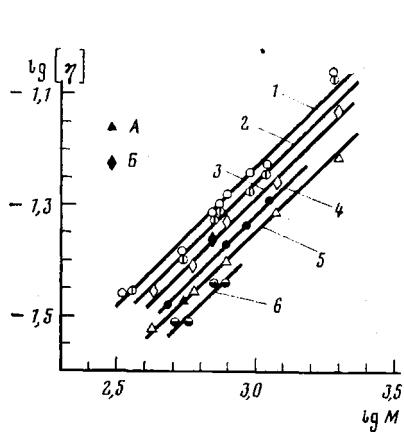


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы ОДЭГА в МЭК: би- (1), моно- (4), бесфункционального (5); бифункционального ОДЭГА: в МЭК: гексан – 80:20 (2), в этаноле (3) [6], в ацетоне (3) [6]

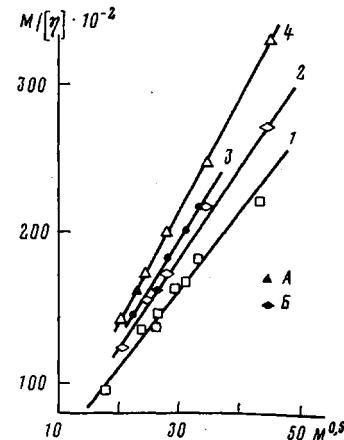


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $M/[\eta]$ от $M^{0.5}$ для ОДЭГА бифункционального в МЭК (1) и в ацетоне (2) [6], монофункционального в МЭК (3) и в этаноле (4) [6]

исчезновением взаимодействия дальнего порядка в исследованном интервале молекулярных масс от 300 до 2000. В то же время с уменьшением ММ для олигоэфиров наблюдается малая гидродинамическая проницаемость (сильное гидродинамическое взаимодействие).

На основании изложенного можно заключить, что в растворах олигомеров взаимодействие дальнего порядка неэффективно, конформации коротких цепей подчиняются близкому взаимодействию, в котором принимается во внимание взаимодействие полимер – растворитель. В этом случае часто наблюдаются серии параллельных линий с наклоном 0,5. Однако $K_0 \cdot M^{0.5} \neq K_0 \cdot M^{0.5}$, так как в θ -состоянии предполагается дальнее взаимодействие.

Поскольку для исследованных растворов набухание не имеет определяющего значения, вязкостные свойства этих растворов могут быть описаны в рамках теорий, учитывающих только гидродинамическое взаимодействие. Из существующих в настоящее время молекулярных моделей и теорий [10–16] для изучаемых олигомеров наиболее приемлемыми оказались теории Кирквуда – Райзмана и Хирста.

Перико и Росси [11, 12] развили гидродинамическую теорию растворов полимеров Кирквуда – Райзмана до возможности применения ее в области низких молекулярных масс. Они предложили принять во внимание толщину олигомерной цепи при расчете среднего размера клубка

$$R_s = \langle S_0^2 \rangle^{1/2} + b, \quad (1)$$

где R_s — средний размер клубка, $\langle S_0^2 \rangle^{1/2}$ — среднеквадратичный радиус инерции, b — «толщина» цепи.

Толщина цепи b является важным параметром для коротких молекул, у которых радиус инерции сравним с b . Как известно, отношение $\langle S_0^2 \rangle/M$, постоянное для высокомолекулярных цепей, быстро уменьшается в области олигомеров. Толщина цепи компенсирует уменьшение $\langle S_0^2 \rangle/M$ согласно теории Кирквуда — Райзмана для низких молекулярных масс, сохраняя постоянным отношение R_s^2/M вплоть до низкомолекулярных полимеров. Тогда уравнение Флори примет вид

$$[\eta] = \Phi \cdot 6^{1/2} \cdot R_s^3 / M, \quad (2)$$

где Φ — гидродинамический параметр, равный для олигомеров $2,87 \cdot 10^{21}$; M — молекулярная масса.

Таким образом, используя уравнения (1) и (2), можно рассчитать средние размеры молекул $\langle S_0^2 \rangle^{1/2}$ из значений характеристической вязкости. Для изученных объектов были оценены $\langle S_0^2 \rangle^{1/2}$, при этом толщину мономерного звена принимали равной 1,0 Å как среднее между размерами связей групп C—O и C—C. Сравнение средних размеров олигомерных молекул диэтиленгликольадипинатов разной молекулярной массы и функциональности в растворе метилэтилкетона (табл. 1) показало, что с ростом \bar{f}_n при близкой ММ и с увеличением молекулярной массы в ряду олигоэфиров одинаковой функциональности размер молекулы растет.

Теория Хирста [14] применима к любым цепям, в том числе и не гауссовым, и позволяет связать $[\eta]$ с персистентной длиной олигомеров a , являющейся количественной мерой термодинамической жесткости полимерной цепи. Персистентную длину молекул ОДЭГА определяли из наклона зависимости $M/[\eta]$ от $M^{0.5}$ (рис. 4). Как видно из рис. 4, наклон прямых различен, т. е. персистентная длина зависит от качества растворителя. Хотя полученные величины не сильно различаются, наблюдается определенная тенденция их применения. Так, для бифункционального ОДЭГА a равняется 5,0; 6,0; 7,0 Å в этаноле, ацетоне и МЭК соответственно. Зная персистентную и контурные длины, можно найти невозмущенный радиус инерции червеобразной модельной цепи, используя уравнение Бенуа — Доти [13]

$$\frac{\langle S_0^2 \rangle}{L} = \frac{a}{3} \left\{ 1 - \frac{3a}{L} \left[1 - \frac{2a}{L} + 2 \left(\frac{a}{L} \right)^2 - 2 \left(\frac{a}{L} \right)^2 \cdot e^{-L/a} \right] \right\}, \quad (3)$$

Таблица 3

Размеры молекул ОДЭГА в растворе метилэтилкетона

M	Число звеньев	$\langle S_0^2 \rangle^*, \text{Å}^2$	$a, \text{Å}$	$L, \text{Å}$	$\langle S_0^2 \rangle^{**}, \text{Å}^2$
Бифункциональные ОДЭГА					
330	1	30,2	6,9±0,2	22,6	25
550	2	50,7		39,3	56,5
800	3	80,8		55,9	91,3
1910	8	219,0		138,9	276,0
Монофункциональные ОДЭГА					
480	2	38,6	5,7±0,1	35,7	44,9
780	3	67,6		51,0	70,9
1120	5	102,0		81,6	126,0
Бесфункциональные ОДЭГА					
510	1	38,6	5,0±0,3	32,9	37,2
710	2	55,7		48,2	61,7

* По уравнению Флори (2).

** По уравнению Бенуа — Доти (3).

где L — контурная длина цепи, a — ее персистентная длина. Это уравнение выведено в предположении отсутствия эффектов дальнодействия, что справедливо для исследуемой системы. В табл. 3 сведены результаты определения средних размеров олигомерных молекул из измерения вязкости при использовании различных моделей для связи характеристической вязкости с молекулярной массой. Анализ данных табл. 3 показал вполне удовлетворительное их соответствие, что свидетельствует о согласованности обоих методов. Необходимо особенно подчеркнуть, что персистентная длина макромолекул ОДЭГА для растворов в МЭК, как следует из табл. 3, зависит от количества гидроксильных групп в олигомере, а именно, растет при переходе от бесфункционального олигоэфира к бифункциональному.

Полученные величины персистентной длины (или сегмента Куна $A=2a$) позволяют характеризовать исследуемые ОДЭГА как гибкоцепные полимеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектурев Е. А., Бакауова З. Х. Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР. Алма-Ата: 1970, т. 28, № 3, с. 24.
2. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 201.
3. Филатова Н. Н., Россина Д. Я., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2367.
4. Бегли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2754.
5. Чуканов Н. В., Кумпаненко И. В., Казанский К. С., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1793.
6. Несторов А. Е., Липатов Ю. С., Осинина Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 4, с. 277.
7. Rossi C., Cuniberti C. J. Polymer Sci. B, 1964, v. 2, № 7, p. 681.
8. Цветков В. Н., Гармонова Т. И., Станкевич Р. П. Высокомолек. соед. Б, 1966, т. 8, № 6, с. 980.
9. Bianchi U., Peterlin A. J. Polymer Sci. A, 1968, v. 2, № 8, p. 1759.
10. Hirai Y., Ianagida T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, № 8, p. 2421.
11. Perico A., Rossi C. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, № 3, p. 1217.
12. Rossi C., Perico A. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, № 3, p. 1223.
13. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 421.
14. Hearst J. E. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 6, p. 1506.
15. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 128.
16. Bohdanecký M., Kovář J., Fortelný J. Polymer, 1979, v. 20, № 7, p. 813.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30.XII.1980

INTRINSIC VISCOSITY OF SOLUTIONS OF OLIGOMERIC DIETHYLENE GLYCOL ADIPATES OF VARIOUS FUNCTIONALITY

Filatova N. N., Rossina D. Ya., Yevreinov V. V., Entelis S. G.

S u m m a r y

The intrinsic viscosity of oligomeric diethylene glycol adipates of various functionality has been studied to evaluate the dimensions and flexibility of molecules in solution. It is shown that viscometric Huggins constant for solutions in methyl-ethyl ketone ranges in 0.2-0.5 limits, and is decreased with increasing of functionality not depending on molecular mass in the range of close functionalities. The dependence of intrinsic viscosity on molecular mass follows the equation: $[\eta] = K_0 \cdot M^{0.5}$, but is ambiguous for oligoesters of various functionality. From the intrinsic viscosity data the average dimensions of molecules are evaluated. The dependence of the persistent length of oligomer macromolecules on the amount of hydroxyl groups in the molecule is shown. This parameter is increased with the transition from non-functional oligoesters to bifunctional one. The obtained value of the persistent length characterizes the oligomer diethylene glycol adipates as flexible polymers.