

УДК 541.64:536.7:532.77

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИБЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Дубровина Л. В., Павлова С.-С. А., Пономарева М. А.

Исследованы свойства растворов полиблочных полиарилат-полиариленсульфоноксидных сополимеров близкого состава. Установлено, что зависимости характеристической вязкости от ММ в хороших растворителях не подчиняются правилу аддитивности. Определены θ -условия. Один из полимеров имеет две θ -температуры (верхнюю и нижнюю), близкие к θ -температурам гомополимеров. Конформационные параметры исследованных сополимеров различаются незначительно. Обнаруженные особенности свойств растворов связаны с термодинамикой системы.

Сополимеры в отличие от гомополимеров проявляют в растворах специфическое поведение вследствие взаимодействия между компонентами, различными по химической природе. Многочисленные исследования [1–3] показали, что поведение в растворе блок-сополимеров типа А–В и А–В–А отличается от поведения статистических сополимеров. Это свидетельствует о том, что длина блоков или число последовательно расположенных звеньев одного рода в цепи сополимера может оказывать существенное влияние на свойства разбавленных растворов. Для изучения особенностей в свойствах растворов сополимеров, как считают авторы работы [4], следует использовать «регулярные» сополимеры, однородные как по составу, так и по длине последовательно расположенных блоков, сополимеры типа $(A_n-B_m)_p$. Дэмс [5], исследуя подобные сополимеры, пришел к выводу о существовании влияния среднего состава и длины блоков на свойства растворов.

Данное исследование предпринято с целью выяснения влияния взаимодействий между разнородными частями макромолекул полиблочных сополимеров на конформационные параметры.

Исследовали полиблочные полиарилат-полиариленсульфоноксидные поликонденсационные сополимеры.

Образцы сополимеров получены тремя различными способами, которые подробно описаны в работах [6, 7]. Состав сополимеров близок к соотношению компонентов 0,5 : 0,5.

Фракционирование сополимеров осуществляли по методике, описанной в работе [8] для гомополимеров. Получено по 13–15 фракций для каждого образца сополимера. Растворители, использованные для измерений характеристической вязкости $[\eta]$ и ММ, очищали перегонкой. Растворы – фильтрованием или центрифугированием. Величины $[\eta]$ измеряли в вискозиметре типа Уббелоде с висячим уровнем. Интенсивность рассеяния света измеряли на фотогениодиффузометре Fica (Франция) при $\lambda=546$ нм в диапазоне температур 285–318 К. Инкременты показателей преломления определяли на рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой. Точность измерения температуры $\pm 0,05^\circ$.

Поиски θ -условий осуществляли, как и для гомополимеров, экстраполяцией температурной зависимости второго вириального коэффициента A_2 к нулевому значению. Ранее [9] было найдено, что диоксан – плохой растворитель для полиарилата и полиариленсульфоноксида. На рис. 1 представлены результаты экстраполяции A_2 к 0 при 285–318 К.

Данные рис. 2, где представлены зависимости $\lg M \sim \lg [\eta]$ для исследуемых полиблочных сополимеров, позволяют отметить некоторые особенности. Во-первых, в отличие от литературных данных в нашем случае не соблюдается аддитивность зависимости $[\eta]$ от M_w сополимеров по отношению к исходным гомополимерам. Прямая A , характеризующая зависимость

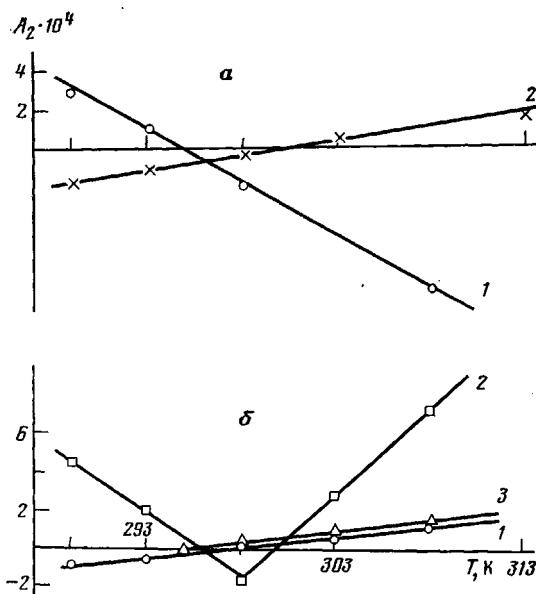


Рис. 1. Температурные зависимости A_2 (растворитель – диоксан) для полиарилата (1) и полиариленсульфоноксида (2) (а), а также сополимеров 1 (1), 2 (2) и 3 (3) (б)

$\lg [\eta] \sim \lg M_w$ гомополимера – полиарилата в исследованном диапазоне ММ пересекает прямые, соответствующие образцам сополимеров 1 – 3. Аналогичную картину наблюдали в работе [10], в которой на основании оригинальных экспериментальных данных и данных работы [11] было показано, что $[\eta]$ сополимеров может быть меньше в области низких ММ и больше при высоких ММ, чем величины $[\eta]$ исходных гомополимеров. Этот эффект был объяснен сильным внутрицепочечным взаимодействием дальнего порядка между разнородными блоками. Причины несоответствия аддитивной величине $[\eta]$ ищут [12] во влиянии состава для статистических сополимеров и длины последовательных блоков в случае блок-сополимеров.

Во-вторых, несмотря на то что средний состав исследуемых нами блок-сополимеров довольно близок, каждый образец характеризуется своей собственной зависимостью $[\eta] \sim M_w$. При одном значении M_w величины $[\eta]$ фракций в хорошем растворителе (хлороформе) уменьшаются в ряду $[\eta]_1 > [\eta]_2 > [\eta]_3$. В работе [13], где приведены результаты сравнительного исследования статистических и блок-сополимеров, сообщалось о значительном влиянии на $[\eta]$ сополимеров среднего состава и длины блоков. Было показано, что для сополимеров равной ММ при уменьшении размеров блоков и увеличении их числа $[\eta]$ увеличивается.

На основании экспериментальных значений ММ и соотношения исходных компонентов при сополиконденсации расчеты степени блочности показали, что только в образце 2 блоки могут быть вдвое больше, чем в образце 1. Это положение должно привести к меньшим значениям $[\eta]$ для образца 2. Действительно, $[\eta]$ фракций образца 2 меньше, чем у образца 1, но больше, чем у образца 3. Одной из причин уменьшения $[\eta]$ образца 3 может быть различное распределение внутри блоков. Нам неизвестно, каково распределение в пределах каждого из блоков, вернее, как оно может меняться в условиях сополиконденсации, но можно сказать, что оно у исследованных сополимеров разное и влияет на гидродинамические свойства.

В отличие от данных, полученных для растворов в хорошем растворителе, иная картина зависимости $[\eta] \sim M_w$ наблюдается в плохом растворителе – диоксане при 298 К. Предварительные исследования показали, что диоксан – плохой растворитель как для гомополимеров – полиарилата и полиариленсульфоноксида, так и для сополимеров. Для образцов 2 и 3 зависимости $\lg [\eta] \sim \lg M_w$ довольно близки, хотя длина блоков у них различна. В то же время для образцов 1 и 3 эти зависимости заметно раз-

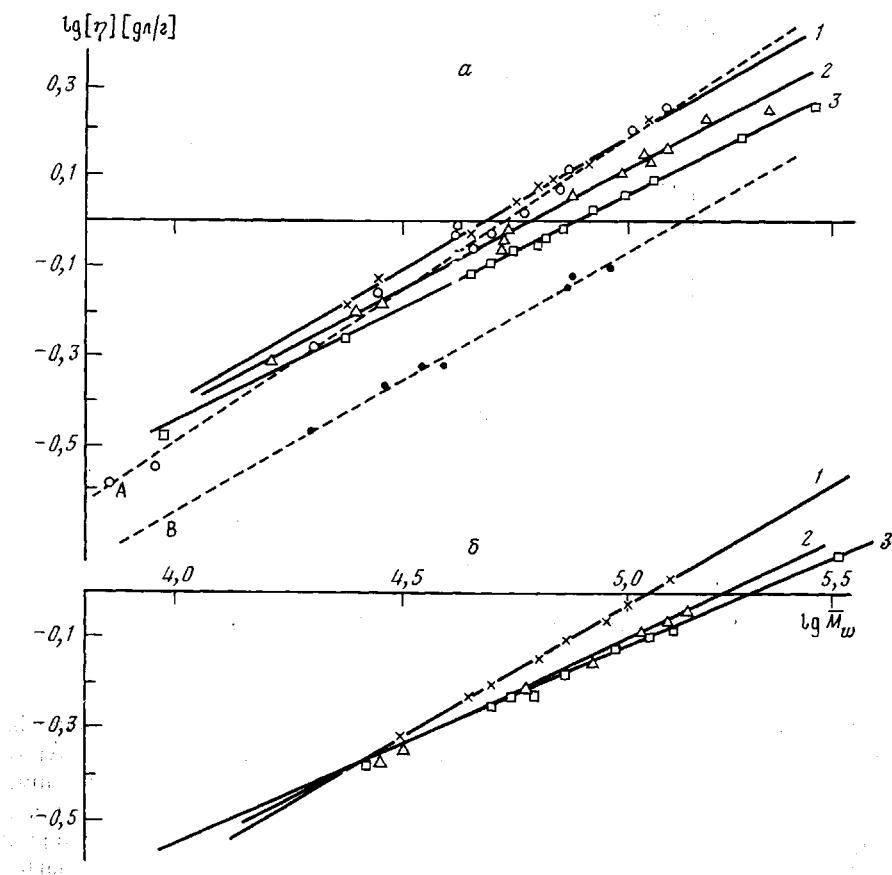


Рис. 2. Зависимости характеристической вязкости от ММ полиарилата (А), полиариленсульфоноксида (В) и сополимеров 1 (1), 2 (2) и 3 (3), измеренной в хлороформе (а) и диоксане (б) при 298 К

личаются, а величины блоков, как следует из расчетов, одинаковые. Можно предположить, что в данном случае причина указанных отклонений заложена не в составе сополимеров и не в длине блоков, а связана с термодинамическими особенностями раствора в диоксане, который при 298 К является худшим, чем θ -растворитель для обоих компонентов сополимера. Как показано ранее [9], именно при этой температуре наблюдается инверсия в распределении наружной и центральной частей клубков, что вероятно, отражается на указанных выше закономерностях.

В связи с указанными особенностями считаем необходимым исследовать гидродинамические свойства в θ -условиях. Прежде всего рассмотрим результаты, касающиеся гомополимеров. Измерения интенсивности рассеяния света растворами гомополимеров в диоксане в температурном интервале 285–318 К и определение A_2 показали, что в этом температурном интервале найдены θ -температуры гомополимеров, причем они принципиально разного характера: нижняя критическая температура смешения (НКТС) для полиарилата и верхняя (ВКТС) для полиариленсульфоноксида. Для последнего гомополимера при 300 К, когда второй вириальный коэффициент равен 0, выполняется второй критерий, определяющий θ -состояние — параметр a уравнения Марка — Куна — Хаувинка равен 0,5. Следовательно, в этих условиях макромолекулы полиариленсульфоноксида образуют гауссов непроницаемый клубок. Величина сегмента, рассчитанная по экспериментальным данным, довольно хорошо согласуется с теоретической величиной [14]. Для полиарилата при θ -условиях величина параметра a больше 0,5 (табл. 1). В θ -условиях макромолекулы полиарилатов не образуют гауссов непроницаемый клубок, что вызвано их частичной проницаемостью за счет повышенной жесткости [15].

Таблица 1

Параметры уравнения Марка – Куна – Хаувинка гомополимеров и блок-сополимеров

Образец	T, K		a	K · 10 ³	a _θ	K _θ · 10 ³	a	K · 10 ³
	ВКТС	НКТС						
Полиарилат	—	295,0	0,69	0,49	0,66	6,87	—	—
Полиариленсульфон-оксид	300,0	—	0,57	1,14	0,50	1,54	—	—
Сополимеры								
1	296,5	—	0,58	1,68	0,53	2,43	0,58	1,17
2	300,0	296,0	0,54	2,53	0,50	2,36	0,47	3,33
3	295,0	—	0,51	3,06	0,50	2,19	0,43	4,98

Для сополимеров понятие θ-растворителя четко не определено [16, 17]. В работе [12] указано, что на основании существования зависимости величины K_θ от природы растворителя Дондос и Бенуа пришли к выводу об отсутствии θ-условий для сополимеров. Однако в работе [17] указано, что критерии, определяющие θ-состояние сополимеров, не отличаются от критериев, применяемых к гомополимерам. Для статистических и блок-сополимеров Котака [18] нашел, что при $A_2=0$ макромолекулы сополимеров могут иметь специфическую негауссову конформацию. Вследствие различия термодинамического качества растворителя по отношению к различным частям макромолекул сополимера в условиях, якобы соответствующих θ-условиям, при компенсации межмолекулярных взаимодействий ($A_2=0$) внутримолекулярные взаимодействия могут быть не скомпенсированы ($a \neq 0,5$) за счет сил притяжения или отталкивания между разнородными звенями.

Для исследуемых блок-сополимеров в том же температурном интервале (285–318 K) и в том же растворителе (диоксан) определены температуры, при которых $A_2=0$. Характер изменений $A_2 - T$ сходен для образцов 1 и 3. Все образцы имеют ВКТС. Однако для образца 2 найдена вторая температура, при которой $A_2=0$, но иного характера, это НКТС. Обе эти температуры близки к θ-температурам гомополимеров. Параметр a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для этого образца равен 0,5 (табл. 1). Хотя величины $[\eta]$ для одних и тех же фракций при 296 и 300 K различаются незначительно, в пределах экспериментальных ошибок можно считать, что получается одна прямая $\lg[\eta] \sim \lg M_w$ с параметром $a=0,5$. Объяснения факта наличия двух θ-температур, вероятно, могут быть следующие: поскольку состав сополимеров близок к равному содержанию компонентов А : В, а длины блоков достаточно велики, при приближении к θ-температуре, характерной для одного из гомополимеров, проявляется преобладающее влияние этого гомополимера (полиарилата при 296 и полиариленсульфоноксида при 300 K).

Результаты определения параметров уравнения Марка – Куна – Хаувинка в θ-условиях представлены в табл. 1. Можно сказать, что критерии, определяющие θ-состояние, полностью выполняются для сополимеров 2 и 3. Некоторое отклонение параметра a от 0,5 наблюдали для образца 1. Вероятно, двойственный характер термодинамического качества растворителя по отношению к различным частям макромолекул сополимера и является причиной различия конформаций от гауссова клубка. Чтобы разделить эффекты взаимодействия ближнего и дальнего порядков для сополимеров, как и для гомополимеров, используют соотношение Фиксмана – Штокмайера [19]

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_\theta + 0,51 \Phi_\theta B \sqrt{M} \quad (1)$$

Графическая экстраполяция по этому уравнению линейна во всем интервале MM для всех пар полимер – растворитель. Величина параметра K_θ зависит от природы растворителя, но незначительно различается для образцов 1–3 в одном растворителе. Из приведенных в табл. 2 результатов

Таблица 2

Сравнение значений параметра K_θ при 298 К

Сополимер	$K_\theta \cdot 10^3$ (θ, диоксан)	$K_\theta \cdot 10^3$, расчет по ур. 1		Сополимер	$K_\theta \cdot 10^3$ (θ, диоксан)	$K_\theta \cdot 10^3$, расчет по ур. 1	
		хлороформ	диоксан			хлороформ	диоксан
1	2,43	3,81	2,49	3	2,19	3,29	2,72
2	2,36	3,40	2,61				

Таблица 3

Сравнение $[\eta]$ и размеров макромолекул блок-сополимеров
(эксперимент и расчет по уравнению (4))

Сополимер	W_A	$[\eta]_0$	$[\eta]$, хлороформ	$\langle \bar{h}^2/M \rangle \cdot 10^{16}$	χ_{AB} , хлороформ
1	0,508	0,80/0,77	1,43/0,89	0,883/0,883	-0,156
2	0,528	0,76/0,78	1,26/0,90	0,875/0,894	-0,220
3	0,532	0,70/0,78	1,07/0,91	0,837/0,896	-0,450

Примечание. В числителе приведены экспериментальные значения, в знаменателе – рассчитанные по аддитивной схеме.

сравнения параметров K_θ , полученных в θ-условиях и путем экстраполяции по уравнению (1) (данные относятся к растворам в хлороформе), следует, что невозмущенные размеры блок-сополимеров в хлороформе больше, чем в диоксане при θ-температурах, что, по-видимому, объясняется специфическим влиянием растворителя на невозмущенные конформации блок-сополимеров.

Для определения невозмущенных размеров бинарного сополимера типа А – В Штокмайер [20] предложил простую аддитивную зависимость

$$\left(\frac{\bar{h}^2}{M_w} \right) = W_A \left(\frac{\bar{h}^2}{M_w} \right)_A + W_B \left(\frac{\bar{h}^2}{M_w} \right)_B, \quad (2)$$

где W_A , W_B – весовые доли компонентов А и В в сополимере, $(\bar{h}^2/M_w)_A$, $(\bar{h}^2/M_w)_B$ – размеры макромолекулярных клубков компонентов А и В с ММ равной ММ сополимера. Мы нашли, что для исследуемых полиблочных сополимеров величины (\bar{h}^2/M_w) , рассчитанные по уравнению (2), не совпадают с рассчитанными из предположения аддитивности. Расчет величины среднеквадратичного расстояния (\bar{h}^2) , сделанный Флори [21] для статистических сополимеров, показал, что $(\bar{h}^2) < \frac{\bar{h}_1^2 + \bar{h}_2^2}{2}$ при $x=0,5$, в результате чего был сделан вывод о более сильном вкладе гибкой компоненты в размеры клубка. Возможно, уменьшение размеров и в нашем случае может быть результатом большего влияния полиариленсульфоноксида как более гибкого компонента макромолекул сополимеров. На этом основании правильней искать аддитивность параметров гибкости $(\bar{h}^2/M_w)^{-1}$, а не параметров жесткости (\bar{h}^2/M_w) , т. е.

$$\left(\frac{\bar{h}^2}{M_w} \right)^{-1} = W_A \left(\frac{\bar{h}^2}{M_w} \right)_A^{-1} + W_B \left(\frac{\bar{h}^2}{M_w} \right)_B^{-1} \quad (3)$$

Из данных табл. 3 следует, что в этом случае для невозмущенной характеристики гибкости наблюдается сближение экспериментальных и аддитивных значений. Отсюда непосредственно следует, что в θ-условиях должны быть аддитивны и обратные значения $[\eta]_0$.

$$[\eta]_0 = \{W_A [\eta]_{0A}^{-1} + W_B [\eta]_{0B}^{-1}\}^{-1} \quad (4)$$

Результаты сравнения представлены в табл. 3.

Иначе обстоит дело с данными, относящимися к хорошему растворителю — хлороформу. Здесь наблюдается отклонение экспериментальных значений $[\eta]_s$ от рассчитанных $[\eta]_{ad}$ по уравнению, аналогичному (4), где W_A, W_B — относительные весовые доли компонентов А, В; $[\eta]_A, [\eta]_B$ — характеристические вязкости гомополимеров А и В при ММ, равной M_w сополимеров, причем $[\eta]_s < [\eta]_{ad}$. Вероятно, дополнительные взаимодействия в клубке макромолекул можно рассматривать как отталкивание разнородных частей клубка, приводящее к дополнительному набуханию, так и притяжение этих частей. В последнем случае притяжение может привести к взаимопроникновению, что возможно для совместимых полимеров. Термодинамические взаимодействия компонентов сополимера характеризуются величиной параметра χ_{AB} [20], определяемого из значения χ_{cop} для сополимера

$$\chi_{cop} = W_A \chi_A + W_B \chi_B - W_A W_B \chi_{AB}$$

Для исследованных сополимеров получена отрицательная величина этого параметра, что подтверждает высказанное предположение о притяжении различных по химической природе звеньев макромолекулярного клубка.

Таким образом, подтверждаются выводы, полученные в работе [9], о совместности полиарилата и полиариленсульфоноксида, а исследование гидро- и термодинамических свойств полиблочных сополимеров позволяет сделать заключение о чрезвычайно высокой чувствительности этих свойств к структуре макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Allport D. C., Janes W. H. *Block-Copolymers*. N. Y.—Toronto: John Wiley and Sons, 1973, p. 586.
2. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, 463 с.
3. Dondos A., Rempp P., Benoit H. *Makromolek. Chem.*, 1969, B. 130, S. 233.
4. Tanzawa H., Tanaka T., Soda A. *J. Polymer Sci. A-2*, 1969, v. 7, № 5, p. 929.
5. Dems A., Redzikowska G., Pietrzak L., Bodek A. *Preprints, Makro Mainz*, 1979, v. 1.
6. Валецкий П. М., Сторожук И. П. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 75.
7. Сторожук И. П., Широкова Л. Б., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Никифорова Г. Г., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1.
8. Тимофеева Г. И., Дубровина Л. В., Коршак В. В., Павлова С. А. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 11, с. 2008.
9. Дубровина Л. В., Павлова С. А., Пономарева М. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1536.
10. Inagaki H., Miyamoto R. *Makromolek. Chem.*, 1965, B. 87, S. 166.
11. Urwin J., Stearne J. *Makromolek. Chem.*, 1964, B. 78, S. 204.
12. Dondos A., Rempp P., Benoit H. *Polymer*, 1972, v. 13, № 1, p. 97.
13. Schlick S., Levy M. J. *Phys. Chem.*, 1960, v. 64, № 7, S. 883.
14. Allen G., Ainsch J. Mc., Straziella C. *Europ. Polymer J.*, 1969, v. 5, № 2, p. 319.
15. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Дубровина Л. В., Кобак Н. Ю., Гладкова Е. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1458.
16. Kotaka T., Ohnuma H., Inagaki H. *Polymer*, 1969, v. 10, № 7, p. 517.
17. Dondos A., Benoit H. *Makromolek. Chem.*, 1968, B. 118, S. 165.
18. Kotaka T., Ohnuma H., Murakami Y. *J. Phys. Chem.*, 1966, v. 70, № 12, p. 4099.
19. Stockmayer W., Fixman M. *J. Polymer Sci.*, C, 1963, № 1, p. 137.
20. Stockmayer W., Moore L., Fixman M., Epstein B. *J. Polymer Sci.*, 1955, v. 16, p. 517.
21. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
16.VIII.1983

HYDRODYNAMIC AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF POLYBLOCK COPOLYMERS

Dubrovina L. V., Pavlova S.-S. A., Ponomareva M. A.

Summary

Properties of solutions of polyblock polyarylate-polyarylene-polysulfonoxide copolymers of similar composition have been studied. The dependences of intrinsic viscosity on MM in good solvents are shown not to obey the additivity rule. θ -conditions have been determined. One of the copolymers has two θ -temperatures (upper and lower) being close to θ -temperatures of homopolymers. The difference in conformational parameters of copolymers under study is unsignificant. The observed features of properties of solutions are related with thermodynamics of a system.