

УДК 541.64:532.5

**ТОПОЛОГИЯ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДИАЛЛИЛСЕБАЦИНАТА**

**Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М.,
Романцова И. И.**

Изучены особенности молекулярной структуры разветвленных полимеров диаллилсебацината, выделенных на предгелевой стадии радикальной полимеризации. Исследованные полимеры содержат значительное количество статистических короткоцепочных разветвлений и циклов, определяющих их поведение в растворах. В растворе бензола полимеры имеют НКТС и в области хорошего растворителя образуют полупроницаемые клубки.

Ранее [1, 2] была изучена молекулярная структура разветвленных растворимых полимеров диаллиловых эфиров фталевых кислот, выделенных на предгелевой стадии полимеризации. Известно, что в этой области полимеризационная система представляет собой разбавленный раствор полимера в своем мономере [3], поэтому для понимания закономерностей процесса трехмерной полимеризации необходимо изучение свойств растворов разветвленных макромолекул, являющихся своеобразными заготовками для последующего формирования трехмерного полимера. Цель настоящей работы — исследование особенностей молекулярно-структурной организации и гидродинамического поведения растворов разветвленных полимеров диаллиловых эфиров себациновой кислоты.

Полидиаллилсебацинат (ПДАС) получали блочной радикальной полимеризацией диаллилсебацината до степени конверсии 18,6%. Гелеобразование в исследуемой системе наступает при конверсии 22–24%. Условия полимеризации и способ выделения полимера аналогичны описанным в работе [2]. С целью изучения молекулярно-структурных параметров выделенных полимеров в широком интервале ММ проводили фракционирование ПДАС методом дробного осаждения из 3,5%-ных растворов в бензоле. Омыление ПДАС проводили кипячением в спиртовой щелочи по методике, описанной в работе [4]. Степень остаточной ненасыщенности полимеров определяли методом озонирования и ИК-спектроскопии. ММ полученных разветвленных полимеров, а также линейных продуктов омыления определяли методом збуллюскопии и ГПХ. Значения второго вириального коэффициента A_2 и средних размеров макромолекул определяли методом светорассеяния на приборе ФПС-3 конструкции Экспериментального завода научного приборостроения АН СССР. Расчеты проводили методом двойной экстраполяции [5], интенсивность рассеяния измеряли в интервале углов 30–150°. Вискозиметрические исследования проводили в капиллярном вискозиметре Уббелоде, исходные концентрации растворов составляли 25–30 кг/м³.

Для интерпретации свойств растворов разветвленных полимеров на основе диаллиловых эфиров себациновой кислоты целесообразно прежде всего определить молекулярно-структурные параметры этих полимеров. Рассмотрим характерные особенности топологической структуры ПДАС. Для оценки параметров разветвленности выделенных полимеров нами применена абсолютная методика [4], основанная на анализе как исходных разветвленных полимеров, так и составляющих их линейных цепей — реацетилированных продуктов щелочного гидролиза ПДАС — полиаллил-ацетата.

В табл. 1 приведены молекулярно-структурные характеристики различных фракций исследуемых ПДАС.

Из этих данных видно, что в довольно широком диапазоне изменения средних степеней полимеризации разветвленных макромолекул P_{np} средние степени полимеризации ветвей $P_{n\perp}$ в пределах погрешности их определения можно считать постоянными. Постоянство длин ветвей раз-

Таблица 1

**Молекулярно-структурные характеристики разветвленных полимеров
диаллилсебацината**

Фракция, №	x , %	$M_{np} \cdot 10^{-3}$	P_{np}	$P_{nл}$	n	m	$\frac{m}{P_{np}}$	r	$\frac{r}{P_{np}}$
18,6 *	42	11,0	39,0	12,1	3,2	2,2	0,056	4,0	0,10
1	40	54,0	191,0	15,5	12,3	11,3	0,059	26,9	0,14
2	43	21,0	74,5	12,1	6,2	5,2	0,069	6,7	0,09
3	41	8,0	28,4	12,1	2,3	1,3	0,046	3,8	0,18

* Нефракционированный образец, указана степень конверсии.

разветвленных диаллиловых полимеров наблюдали также авторы работ [4, 6].

Количество ветвей в макромолекуле n определяли из простого отношения средних степеней полимеризации разветвленных и линейных полимеров $n = P_{np}/P_{nл}$. Эта величина существенно зависит от ММ разветвленного полимера. В табл. 1 приведено также среднее число точек разветвления в цепи $m = n - 1$, которое резко возрастает с увеличением степени полимеризации ПДАС. Использованная нами методика определения разветвленности диаллиловых полимеров позволяет определить только статистически расположенные ветвления. Такие ветвления, как видно из табл. 1, располагаются довольно часто, в среднем через каждые 12–15 звеньев цепи, и количество узлов ветвления при этом довольно велико. В табл. 1 приведены также отношения числа точек ветвления к степени полимеризации, которые можно рассматривать в качестве показателя степени разветвленности. Несмотря на значительный рост m степень разветвленности ПДАС с увеличением ММ не меняется.

Проведенный анализ показал, что при радикальной полимеризации мономера растущая полимерная цепь содержит также значительное количество двойных связей гребнеобразных участков цепи – 40–43% (параметр x в табл. 1), число которых практически не меняется с ММ полимера. Таким образом, ПДАС представляют собой достаточно густо разветвленные макромолекулы, в которых гребнеобразные участки цепей чередуются со статистическими более длинными ветвлениями.

Высокая реакционноспособность таких разветвленных полимеров делает возможным образование внутримолекулярных циклов по двум механизмам – при взаимодействии радикала с двойной связью или рекомбинацией двух радикалов одной цепи [7]. Количество внутримолекулярных циклов r является важной топологической характеристикой полимеров и может быть определено экспериментально. В общем случае эта задача трудновыполнима, однако использованный метод определения степени разветвленности позволяет оценить r из материального баланса двойных связей макромолекулы

$$r = P_{np}(1-2x) - m \quad (1)$$

Формула (1) позволяет учесть вклад лишь первого из двух возможных механизмов циклизации, поскольку рекомбинация радикалов не сопровождается расходом двойных связей. Поэтому полученные значения являются оценкой снизу. Циклы, образовавшиеся по механизму рекомбинации, экспериментально определить не удается. Анализ внутримолекулярной циклизации при радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров, проведенный нами методом Монте-Карло [8], показал, что на предгелевой стадии основной вклад дает первый механизм; доля циклов путем рекомбинации составляет 10–15% от общего количества.

Рассмотрим более подробно значения r . Из табл. 1 видно, что количество циклов велико и быстро возрастает с увеличением P_{np} . В табл. 1 приведены также отношения количества циклов в макромолекуле к ее

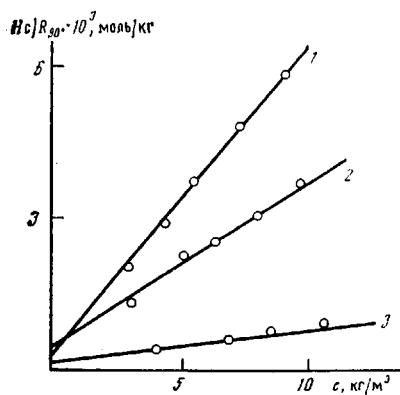


Рис. 1

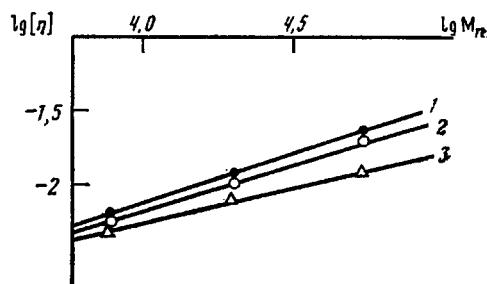


Рис. 3

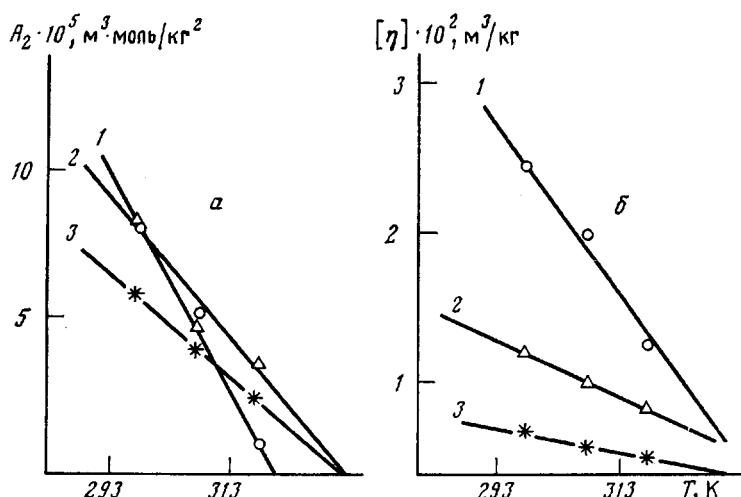


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости обратной интенсивности рассеяния растворов ПДАС от концентрации при 298 (1), 308 (2) и 318 К (3)

Рис. 2. Температурные зависимости A_2 (а) и $[\eta]$ (б) для ПДАС. Номера прямых соответствуют номерам фракций ПДАС

Рис. 3. Зависимости $\lg [\eta] - \lg M_n$ для растворов ПДАС при 298 (1), 308 (2) и 318 К (3)

степени полимеризации, которые можно назвать степенью циклизации. Эта величина весьма высока и аналогично степени разветвленности почти не меняется с ростом P_{np} . Степень циклизации разветвленных ПДАС даже выше их степени разветвленности — один цикл приходится в среднем не более чем на 10, а одно статистическое ветвление — в среднем на 12–15 мономерных звеньев.

Таким образом, результаты анализа показали, что на предгелевой стадии радикальной полимеризации образуется полимер с большой плотностью ветвления и значительным количеством циклических структур. Ранее такой же результат был получен для разветвленных полимеров диаллиловых эфиров фталевых кислот [2]. Косвенные данные, свидетельствующие о значительной циклизации в подобных системах имеются в ряде экспериментальных работ [9, 10]. Существенная роль циклизации установлена также в теоретических работах Душека [11] и продемонстрирована прямым машинным экспериментом [7, 8].

Вывод о значительной роли циклизации в радикальных системах весьма важен для понимания механизма и описания кинетики гелеобразования и должен учитываться при интерпретации экспериментальных данных и построении теории разветвленной радикальной полимеризации..

В этом случае ситуация принципиально отличается от поликонденсации, где для построения корректной теории образования сеток достаточно ограничиться предположением о малости доли циклов до точки гелеобразования [12].

Рассмотрим поведение ПДАС в разбавленных растворах. Традиционным способом изучения растворов разветвленных полимеров является сопоставление их свойств со свойствами линейного аналога, определения коэффициентов разветвленности и нахождения из этих данных параметров молекулярной структуры [13]. В силу сложности топологической структуры ПДАС, короткоцепного характера статистических разветвлений и сравнительно невысоких степеней полимеризации самих полимеров, применение ряда известных соотношений, связывающих коэффициенты разветвленности с параметрами молекулярной структуры, для описания ПДАС невозможно. Далее будут изложены результаты по изучению гидродинамического поведения ПДАС в растворе бензола в связи с их топологией.

Изучение свойств растворов ПДАС начнем с определения θ -точки. В настоящее время хорошо известна неоднозначность определения θ -условий разветвленных полимеров [14], вызванная особенностями внутримолекулярной организации таких цепей [15] и изменением характеристик бинарных взаимодействий вследствие разветвленности [16]. В настоящей работе в качестве θ -точки принята температура инверсии второго вириального коэффициента A_2 .

Определение температурной зависимости A_2 по тангенсу угла наклона концентрационной зависимости избыточной интенсивности рассеяния продемонстрировано на рис. 1. На рис. 2, а показано изменение A_2 с температурой для фракций ПДАС. Видно, что с повышением температуры величина A_2 падает, т. е. качество растворителя ухудшается, и исследуемые системы обладают НКТС. Как правило, НКТС наблюдается для систем с сильным межмолекулярным взаимодействием, что характерно для растворов ПДАС в бензоле. Несколько меньшие значения θ -точки для фракции 1 не связаны с ее большей разветвленностью, а являются следствием высокой полидисперсности таких полимеров и связанной с этим погрешностью в определении θ -точки. Таким образом, для исследуемой системы $\theta=330$ К.

В работе исследовали свойства растворов в хорошем растворителе в интервале 298–318 К. Температурные зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ фракций ПДАС приведены на рис. 2, б. Эти результаты полностью коррелируют с данными по температурной зависимости A_2 , т. е. отрицательный температурный коэффициент $[\eta]$ растворов ПДАС в бензоле определяется типом критической температуры смешения.

Рассмотрим зависимости $[\eta]$ от ММ. Построение в логарифмическом масштабе зависимости $[\eta] - M$ (рис. 3) не привело к отклонению от линейности, которые нередко встречаются для других типов разветвленных полимеров. По-видимому, это связано с особенностями топологии ПДАС – увеличение числа ветвей происходит при постоянной плотности статистических ветвлений (табл. 1). Это позволило в исследуемом интервале ММ определить параметры уравнения Марка – Куна – Хаувинка, представленные в табл. 2. Значения параметра K приведены для значений $[\eta]$, выраженных в дл/г.

Таблица 2

Гидродинамические характеристики разветвленных полимеров диаллилсебацината

Фракция, №	$\frac{M}{10^4}$	k'	$\langle R^2 \rangle^{1/2}, \text{ \AA}$	k'	$\langle R^2 \rangle^{1/2}, \text{ \AA}$	k'	$\langle R^2 \rangle^{1/2}, \text{ \AA}$
	298 К	308 К	318 К	318 К	318 К	318 К	318 К
1	0,23	1100	0,49	890	1,78	770	
2	0,27	710	0,12	630	0,89	620	
3	0,24	470	0,71	450	1,64	420	

Величину параметра a можно использовать для оценки проницаемости макромолекулярного клубка. Для свободнопротекаемого клубка гидродинамическое взаимодействие отсутствует, поэтому особенности внутримолекулярной организации цепей не сказываются на критерии свободной протекаемости и для разветвленных полимеров также можно считать $a=1$ [17]. Что касается непротекаемых клубков разветвленных полимеров, то для некоторых стандартных моделей разветвленных полимеров получено значение $a=0,25$ [17], однако для цепей более сложной топологии необходим специальный анализ. Значение $a_{298} = 0,66$ позволяет рассматривать макромолекулы ПДАС как полупроницаемые в хорошем растворителе. С повышением температуры по мере приближения к θ -точке проницаемость ухудшается. Вывод о пониженной проницаемости клубков ПДАС согласуется с результатами других работ [10, 11], в которых установлено, что в системах подобного типа образуются компактные структуры, недоступные проникновению других цепей.

Информация о характере протекаемости молекулярных клубков полимеров, выделенных на предгелевой стадии радикальной полимеризации полифункциональных мономеров, имеет важное значение для понимания механизма их дальнейшей полимеризации. Молекулярно-структурные параметры показывают, что растворимые разветвленные ПДАС могут участвовать в реакциях роста цепи и межмолекулярного сшивания. Естественно, что кинетические закономерности этих реакций зависят от доступности радикалов и двойных связей разветвленных полимеров для мономера, инициатора и других цепей. Скейлинговый анализ радикальной полимеризации полифункциональных мономеров показывает [18], что кинетические особенности гелеобразования зависят от того, происходит ли реакция при глубоком проникновении цепей или при соприкосновении их с поверхностью, что и определяется проницаемостью макромолекулярных клубков.

В табл. 2 приведены также значения констант Хаггинса k' , характеризующие взаимодействие в системе полимер — растворитель. Согласно классическим представлениям [17], k' в хорошем растворителе имеет значение 0,2—0,3, что и наблюдается для ПДАС при 298 К. С повышением температуры k' увеличивается, что свидетельствует о возрастании роли взаимодействия полимер — полимер. Значения параметров уравнения Марка — Куна — Хаувинка приведены ниже.

T, K	298	308	318
$K \cdot 10^3$	6,61	6,63	7,93
a	0,66	0,65	0,45

Гидродинамические свойства разветвленных ПДАС можно сопоставить с размерами клубков $\langle R^2 \rangle^{1/2}$, определенными методом светорассеяния (табл. 2). Видно, что с ухудшением качества растворителя падает набухание (размеры) макромолекулярного клубка, что согласуется с температурной зависимостью характеристической вязкости и параметра проницаемости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Сухарева Л. А., Киреева С. М., Никонорова Л. П., Павлова О. В., Киселев М. Р., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 172.
2. Киреева С. М., Павлова О. В., Берлин А. А., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1791.
3. Иржак В. И., Розенберг Е. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979. С. 91.
4. Simpson W., Holt T. // J. Polymer Sci. 1955. V. 18. P. 355.
5. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973. С. 350.
6. Matsumoto A., Yokoyama S., Khono T. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1977. V. 15. № 1. P. 127.
7. Романцова И. И., Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // Докл. АН СССР, 1986. Т. 289. № 2. С. 422.
8. Павлова О. В., Романцова И. И., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // Математические методы для исследования полимеров и биополимеров. Пущино, 1985. С. 62.
9. Minnetta L., Staverman A. J. // J. Polymer Sci. 1958. V. 29. № 119. P. 281.
10. Dušek K., Galina H., Mikeš J. // Polymer Bull. 1980. V. 3. № 1. P. 19.
11. Dušek K., Speváček J. // Polymer. 1980. V. 21. № 7. P. 750.

12. Кучанов С. И., Королев С. В., Слинько М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2160.
13. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 327.
14. Candas F., Rempp P., Benoit H. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 5. P. 627.
15. Романцова И. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 671.
16. Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1860.
17. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 719 с.
18. Лубашевский И. А., Обухов С. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2525.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23.XII.1986

Институт горючих ископаемых
АН СССР

TOPOLOGY AND HYDRODYNAMIC BEHAVIOUR OF BRANCHED POLYMERS OF DIALLYL SEBACINATE

Pavlova O. V., Kireeva S. M., Sivergin Yu. M., Romantsova I. I.

S u m m a r y

Features of the molecular structure of branched polymers of diallyl sebacinate extracted on the pre-gel stage of radical polymerization have been studied. These polymers are shown to contain many random short-chain branchings and cycles affecting their behaviour in solutions. In benzene solution the polymers have the lower consolute temperature and in the region of a good solvent form the semipermeable coils.