

УДК 547.913; 547.914.5

СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ РАСТВОРОВ

*В. П. Шаболдин, В. Г. Червин, А. И. Крашенинников,
В. Н. Демишев*

Рассмотрены работы, посвященные поведению низкомолекулярных полимеров различного химического строения, их разбавленных и концентрированных растворов. Выявлены особенности поведения этих полимеров, обусловленные существенной ролью концевых групп, влиянием гидродинамической проницаемости клубка на взаимодействие полимер — растворитель, повышенной подвижностью коротких цепей, их гибкостью и др.

Библиография — 109 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	160
II. Особенности поведения низкомолекулярных полимеров и их растворов	160
III. Свойства разбавленных растворов низкомолекулярных полимеров	162
IV. Реологические свойства	171

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительно возрос интерес к исследованию свойств полимеров с низкой степенью полимеризации, что вызвано важностью их практического применения. Эти соединения находят широкое применение в производстве полимерных красок, покрытий, лаков, специальных клеев, пенопластов, армированных пластиков, загущающих присадок для смазочных масел, пластификаторов, связующего в различных композициях, содержащих твердый наполнитель, в производстве различных полупродуктов¹⁻⁴. Кроме того, низкомолекулярные полимеры применяются при синтезе ряда высокомолекулярных полимеров. Способность низкомолекулярных полимеров к деформированию при малых напряжениях сдвига позволяет с их помощью упрощать технологию получения некоторых полимерных материалов.

Не случайно поэтому в последние годы стали появляться работы, посвященные их исследованию. Однако до сих пор структура и свойства низкомолекулярных полимеров и их растворов, в отличие от высокомолекулярных соединений, изучены недостаточно, публикуемые сведения разрозненны по отношению к компонентному составу объектов исследования и противоречивы по полученным результатам. Поэтому полимеры с низкой степенью полимеризации пока используются не в полной мере; не разработана также в нужной степени технология получения из них высокомолекулярных соединений.

II. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ РАСТВОРОВ

Олигомерами называют соединения с молекулярным весом, меньшим 10^4 , однородные или неоднородные по составу. Низкомолекулярные полимеры занимают особое положение, находясь в области перехода от

низкомолекулярных к высокомолекулярным соединениям. Поэтому изучение полимеров с короткой цепью поможет ответить на вопрос, при каком молекулярном весе молекула приобретает свойства полимера и когда вещество можно назвать высокомолекулярным. Низкомолекулярные полимерные системы и их растворы, имея относительно низкие молекулярные массы, обладают характерной высокоэластичностью^{5, 6}. В то же время многие закономерности, известные для высокомолекулярных полимеров, к ним не применимы.

Вопрос о структуре растворов полимеров^{7, 8} с небольшим молекулярным весом изучен довольно слабо как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения.

Для определения молекулярного веса низкомолекулярных полимеров и исследования свойств их разбавленных растворов применяются модифицированные методы, используемые для высокомолекулярных полимеров (рентгеновское рассеяние под малыми углами⁹, вискозиметрия¹⁰, осмометрия¹¹⁻¹³), а также методы, разработанные только для полимеров с малой длиной цепи (криоскопия и эбуллиоскопия¹⁴⁻¹⁶, анализ по конечным группам¹⁷, изотермическая дистилляция¹⁸).

Одним из наиболее чувствительных и точных методов, позволяющих получать надежные сведения о структуре макромолекул в разбавленных растворах, является светорассеяние¹⁹. Метод интересен тем, что при относительной простоте измерений, можно довольно быстро и с большой точностью получить данные о конформационных свойствах макромолекул, размере, молекулярном весе, разветвленности цепи, процессах структурообразования и т. д. Однако с помощью светорассеяния можно исследовать полимеры только с достаточно высоким молекулярным весом, когда размеры частиц существенно превышают длину волны. Поэтому считалось, что для олигомеров данный метод не применим.

За последние годы, в связи с прогрессом вычислительной техники, широкое распространение получили исследования модельных систем олигомеров методом машинного эксперимента²⁰⁻²², в частности, методом Монте-Карло²⁰⁻²³. Результаты, полученные при исследовании модельных систем, позволяют не только представить структуру макромолекулы, ее поведение в растворе, но и провести анализ предложенных ранее теоретических представлений.

Имеющиеся в литературе сведения о свойствах низкомолекулярных полимеров и их растворов показывают, что данные системы, в отличие от соединений с высокими степенями полимеризации, обладают рядом характерных особенностей, не поддающихся интерпретации в рамках обычной теории растворов полимеров. Среди этих особенностей можно отметить следующие:

1. Существенная роль концевых групп макромолекулы с короткой цепью; способность таких макромолекул взаимодействовать не только между собой, но и с молекулами растворителя. Естественно ожидать влияния этих свойств на форму, размеры клубка, его проницаемость.

2. Наличие среди соединений этого класса переходной области конформаций от формы клубка к палочкообразной — области перехода от низкомолекулярных веществ к полимерам.

3. Влияние гидродинамической проницаемости клубка на взаимодействие полимер — растворитель; изменение проницаемости при уменьшении длины макромолекулярной цепи в переходной области.

4. Уменьшение влияния взаимодействия дальнего порядка.

5. Повышенная подвижность коротких цепей и их способность к ориентации и взаимодействию в поле продольного и поперечного градиентов скоростей при небольших напряжениях сдвига.

6. Практически одинаковая способность олигомеров к упругим деформациям, которая обусловлена наличием гибких коротких цепей, относительно непрочными межмолекулярными связями и подвижной флуктуационной сеткой.

Эти особенности, как свидетельствуют многие исследования, оказывают существенное влияние на гидродинамические, конформационные, термодинамические и реологические свойства олигомеров.

III. СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В разбавленных растворах взаимодействие между макромолекулами подразделяют на взаимодействие ближнего и дальнего порядка²⁹. Под взаимодействием ближнего порядка понимают взаимодействие какого-то одного звена цепи, входящего в полимерную цепочку, с другими звеньями, находящимися в цепи на сравнительно близком расстоянии. Взаимодействие дальнего порядка — это взаимодействие между далеко отстоящими звеньями полимерной цепи. Эти взаимодействия звеньев одной цепи служат одной из причин появления эффекта исключенного объема.

Одной из основных характеристик макромолекулы в растворе является ее термодинамическая (равновесная) гибкость $(\bar{h}_0^2/\bar{h}_{св.}^2)^{1/2}$, где $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ — невозмущенные размеры клубков, когда влияние взаимодействий дальнего порядка скомпенсировано влиянием взаимодействия с растворителем (второй вириальный коэффициент $A_2 = 0$); $(\bar{h}_{св.}^2)^{1/2}$ — размеры клубка при свободном вращении звеньев в цепи. Размеры макромолекулярного клубка зависят от характера внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия; их можно оценить величиной

$$\alpha_0 = (\bar{h}^2/\bar{h}_0^2)^{1/2},$$

где α_0 — коэффициент набухания клубка по Флори³⁰, $(\bar{h}^2)^{1/2}$ — размеры клубка в реальном растворителе.

Влияние природы растворителя и степени полимеризации на размеры клубка и его свойства для олигомеров экспериментально изучено мало. Так, в работах по изучению свойств разбавленных растворов низкомолекулярных полимеров с помощью оптических методов исследования и вискозиметрии определяли форму и размеры клубка^{9, 10, 31–35}. Цветков и Фрисман с сотр.^{33–35} изучали зависимость собственного динамического двулучепреломления от молекулярного веса низкомолекулярных полиоксипропиленгликолей и полистирола. Полученные данные позволили определить персистентные длины макромолекул исследуемых олигомеров и зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса. Исследуя свойства разбавленных растворов полиуретанов, низкомолекулярных дивинилнитрильных каучуков в растворителях разной природы, авторы работ^{10, 31, 36}, используя теорию Штокмайера — Фиксмана, смогли определить размеры реальных клубков, коэффициент набухания и оценить гибкость цепи макромолекулы методом светорассеяния. В³² исследован фактор деполяризации, характеризующий форму клубка макромолекулы полипропиленгликоля, в зависимости от молекулярного веса полимера и концентрации с помощью метода светорассеяния. По данным рассеяния света и рентгеновских лучей под малыми углами, в работе⁹ были определены не только молекулярный вес и форма макромолекул низкомолекулярной нитроцеллюлозы, но и

установлено наличие в разбавленных растворах ассоциатов, которые распадаются со временем.

В противоположность этим отрывочным данным, теоретических работ по изучению конформационных свойств макромолекул олигомеров значительно больше. Среди них имеются, например, сообщения^{37, 38}, относящиеся к изучению влияния концевых групп (которому, в отличие от высокомолекулярных полимеров, авторы отводят существенную роль). Однако часто выводы различных теорий находятся в противоречии друг с другом. Экспериментальные результаты не могут быть использованы для объективной оценки теоретических предсказаний, так как отсутствует точная аналитическая зависимость между измеряемыми параметрами и конформациями макромолекул. В этой ситуации применение современных машинных экспериментов и численных методов позволило вплотную подойти к решению важных вопросов о свойствах макромолекул олигомеров. Большинство результатов, полученных в машинных экспериментах с помощью метода Монте-Карло, привели к зависимости среднего расстояния между концевыми группами h_N и среднего радиуса инерции R_N от числа сегментов N в виде

$$\langle h_N^2 \rangle = AN^{Y_n}, \quad (1)$$

$$\langle R_N^2 \rangle = BN^{Y_R}, \quad (2)$$

где A, B, Y_n, Y_R — эмпирические константы.

Результаты большинства работ приводят к условию: $Y_n = Y_R = Y = 1, 2$ для всех решеток. В случае моделирования на сплошной среде²⁸

$Y_n \neq Y_R$. Этот результат показывает, что представление величины $\langle h_N^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ через значение $\langle R_N^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$, увеличенное в несколько раз, не всегда верно. С увеличением степени полимеризации $\langle h_N^2 \rangle$ и $\langle R_N^2 \rangle$ увеличиваются разными темпами. Уравнения (1), (2) были выведены при условии, что потенциал взаимодействия сегментов — твердая сфера:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0, & r > d; \\ \infty, & r < d, \end{cases} \quad (3)$$

где r — расстояние между центрами сегментов, а d — сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов. В случае взаимодействия между сегментами иного типа функциональная зависимость (1), (2) сохраняется, но Y_n и Y_R изменяются с $\Phi(r)$. При увеличении энергии притяжения Y_n уменьшается, достигая при некотором $\Phi(r)$ значения, равного единице (0-точка). В растворителях, худших θ -растворителя, уравнения (1), (2) неприменимы. Исследования привели также к интересному результату: θ -условия не отвечают одной единственной точке, а занимают некоторую область, в которой значения большинства конформационных параметров, например $\langle h_N^2 \rangle$, $\langle R_N^2 \rangle$, принимают свои θ -значения. Вычислительные методы привели к результату:

$$\alpha_N^2 = \langle h_N^2 \rangle / N; \quad (4)$$

$$\alpha_{j,N}^2 = \langle h_{j,N}^2 \rangle / j, \quad (5)$$

где α_N^2 — расширение расстояния между концевыми сегментами, а $\alpha_{j,N}^2$ — расширение расстояния между сегментами, разделенными другими j сегментами макромолекулы, состоящей из N сегментов. В работе³⁹ с использованием метода димеризации построены цепи, содержа-

щие до 4096 сегментов. Были рассчитаны значения $\alpha_{j,N}^2$ с $j=16; 32; \dots N/2$. Полученные результаты показали, что

$$\alpha_N^2 \sim N^{1/2}, \quad (6)$$

как предложено Флори³⁰, а соотношение

$$\alpha_N^3 - 1 \sim N^{1/2}, \quad (7)$$

которое следует из теории Фиксмана⁴⁰, не верно.

Знание координат каждого сегмента в течение всего времени проведения машинного эксперимента позволяет не только рассчитать величины, входящие в уравнения (4), (5), но и определить число контактов

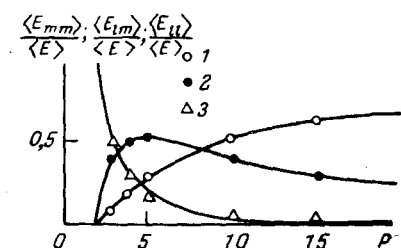


Рис. 1

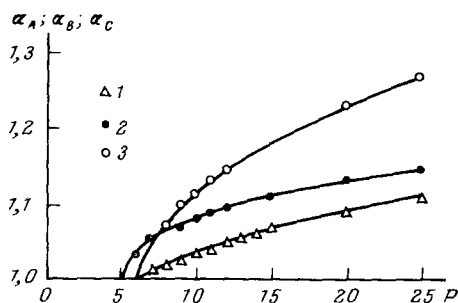


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость числа контактов полимер-полимер от степени полимеризации P для модели на простой кубической решетке. 1 — $\langle E_{mm} \rangle / \langle E \rangle$; 2 — $\langle E_{lm} \rangle / \langle E \rangle$; 3 — $\langle E_u \rangle / \langle E \rangle$

Рис. 2. Зависимость коэффициентов расширения от степени полимеризации для модели на решетке графита. 1 — α_A (плохой растворитель); 2 — α_B (хороший растворитель для концевых групп); 3 — α_C (хороший растворитель для внутренних групп)

E различного типа между сегментами одной и разных макромолекул в растворе:

$$E = E_u + E_{lm} + E_{mm}. \quad (8)$$

Здесь E_{mm} — число внутримолекулярных контактов между внутренними сегментами; E_{lm} — число внутримолекулярных контактов между концевыми и внутренними сегментами; E_u — число внутримолекулярных контактов между концевыми сегментами. Аналогичное выражение может быть представлено для числа межмолекулярных контактов (k) между макромолекулами. На рис. 1 представлена зависимость числа контактов различного типа от степени полимеризации P , полученная в машинном эксперименте.

Зависимость общего числа внутримолекулярных контактов для модели макромолекулы на простой кубической решетке была представлена⁴¹ в виде

$$E = 0,292 \cdot P - 1,15. \quad (9)$$

а. Влияние концевых групп и проницаемости клубка на его гидродинамические свойства

На рис. 2 представлена полученная методом Монте-Карло зависимость коэффициента расширения макромолекулы от степени полимеризации и качества растворителя. Влияние концевых групп, их отношение к растворителю ярко проявляется в результатах этого эксперимента. Ко-

эффицент расширения всегда увеличивается с ростом степени полимеризации, но наиболее быстро, если растворитель является хорошим по отношению к концевым и внутренним сегментам.

Известно ^{42, 43}, что уравнение Марка — Куна — Хаувинка описывает зависимость между характеристической вязкостью $[\eta]$, по которой оценивают гидродинамический объем клубка макромолекулы в разбавленном растворе, и его молекулярным весом M :

$$[\eta] = KM^a,$$

где K и a — величины, постоянные для данного гомологического ряда. Параметр a , характеризующий форму и плотность клубка, зависит от природы растворителя и гидродинамического взаимодействия в объеме клубка. Значения его в основном колеблются от 0,5 до 1. При экспериментальном изучении зависимости $[\eta]$ от M для некоторых олигомеров было установлено, что для ряда систем полимер — растворитель величина a зависит от молекулярного веса и уменьшается с его понижением, т. е. зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ нелинейна (см. рис. 3).

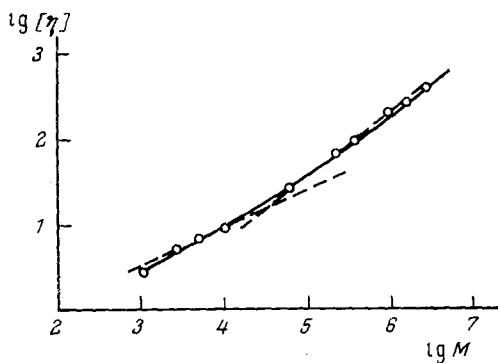


Рис. 3

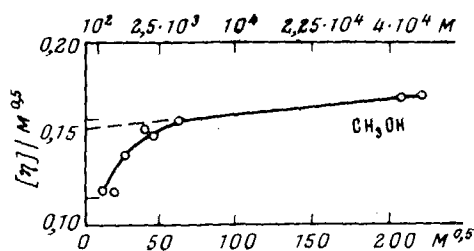


Рис. 5

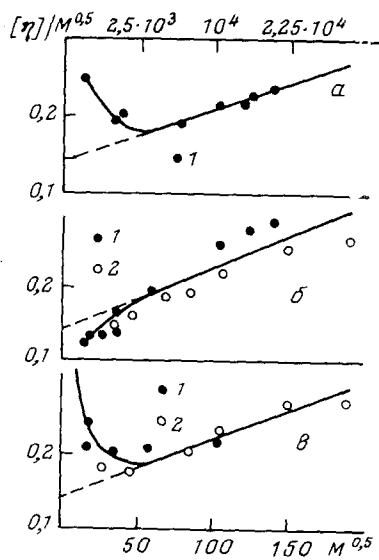


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для полиметилметакрилата в бензоле при 30°С

Рис. 4. Зависимость $[\eta]/M^{0.5}$ от $M^{0.5}$ для полиэтиленгликоля в метаноле (а), бензоле (б), воде (в). 1 — 20°С; 2 — 30°С

Рис. 5. Зависимость $[\eta]/M^{0.5}$ от $M^{0.5}$ для полиэтиленгликольмонофенилового эфира в метаноле при 25°С

Так, для систем полиметилметакрилат — бензол ⁴⁴, полиэтиленгликоль — вода ⁴⁵ было показано, что значения a в области небольших молекулярных весов не зависят от природы растворителя и принимают значения, близкие к 0,5 (что характерно для θ -растворителя). Это может быть объяснено тем, что значение коэффициента набухания α_0 при от-

сутствии θ -условий приближается к 1, т. е. отсутствуют взаимодействия дальнего порядка. Указанное противоречит всем существующим теориям растворов, которые предсказывают $\alpha_0 = 1$ только в θ -точке при равенстве нулю второго вириального коэффициента A_2 или при $M \rightarrow 0$. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что для макромолекул данных олигомеров с уменьшением длины цепи наступает малая гидродинамическая проницаемость, что характерно для макромолекул в θ -условиях. Этот эффект можно объяснить тем, что в данном случае возможно взаимодействие между собой концевых групп малых макромолекул, которые изменяют форму клубка, уменьшая его размеры (делая его более компактным), что является причиной понижения вязкости.

В ряде других работ^{16, 46-49} на примере олигоуретанов, низкомолекулярных каучуков, полиэфиров, полиэтиленгликолей и др. было показано, что значение a зависит от природы растворителя и колеблется от 0,5 до 1, как в случае высокомолекулярных полимеров. В некоторых же работах⁵⁰⁻⁵² наблюдалась тенденция не к уменьшению, а к увеличению значений параметра a с понижением молекулярного веса. Согласно гидродинамическим теориям растворов полимеров, для проницаемых гауссовых цепей⁵³ такое поведение, скорее всего, связано с увеличением проницаемости клубков при уменьшении молекулярного веса полимера. Вследствие этого наклон графика зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$ должен увеличиваться по мере понижения молекулярного веса. Теории Дебая — Бикки⁵⁴, Кирквуда — Райзмана^{55, 56}, Зимма и Куна⁵⁷⁻⁶⁰ предсказывают с увеличением проницаемости (ослабления гидродинамического взаимодействия) при малой длине цепей прямо пропорциональную зависимость между вязкостью и молекулярным весом ($[\eta] = KM^a$, где $a=1$), и уменьшение коэффициента экранирования σ .

Как известно, эффекты дальнего действия (неидеальность растворов), как и близкодействия (жесткость цепи) оказывают влияние на конформации гибких цепей^{61, 62}. Высокие значения показателя степени a , полученные в θ -растворителе (при отсутствии эффекта исключенного объема), свидетельствуют о рыхлом строении клубка, его проницаемости и, следовательно, о повышенной жесткости цепи. В то же время в неидеальных растворителях объемные эффекты приводят к разбуханию клубка и также к соответствующему увеличению a . Поэтому для определения истинной гибкости макромолекулярной цепи влияние объемных эффектов должно быть исключено.

В этом случае оказываются полезными расчетные методы, так как они позволяют рассчитать модели без учета эффекта исключенного объема, а также оценить его влияние. Так, в²⁷ было показано, что при больших степенях полимеризации 32% концевых групп заключены в сфере, радиус которой равен величине радиуса инерции макромолекулы. В то же время учет эффектов исключенного объема приводит к уменьшению числа концевых групп в сфере радиуса инерции до 18%²³. Таким образом, эффект исключенного объема приводит к выводу концевых групп из сферы макромолекулы.

Для жестких цепей применяются теории Куна^{58, 59}, Хирста⁶³ и др. Для относительно гибких макромолекулярных цепей, которые даже в хороших растворителях свернуты в достаточно компактные клубки и эффект протекания практически отсутствует, используется уравнение Штокмайера — Фиксмана⁴⁰. Для таких молекул влияние объемных эффектов может быть исключено экстраполяцией параметров гидродинамических свойств на область низких молекулярных весов с использованием теории исключенного объема^{48, 62}. Штокмайером и Фиксманом предложена следующая зависимость характеристической вязкости от

молекулярного веса:

$$[\eta] = KM^{0,5} + FM,$$

где константы F и K не зависят от M ; величина K связана с взаимодействием ближнего порядка, F — с взаимодействием дальнего порядка. Константы находят из построения зависимости $[\eta]/M^{0,5}$ от $M^{0,5}$ по графику Штокмайера — Фиксмана и, таким образом, определяют взаимодействие ближнего и дальнего порядка для более широких пределов по молекулярным весам, чем это возможно по уравнению Марка — Куна — Хаувинка.

Экспериментальные данные, полученные на основании исследования вязкости растворов полиэтиленгликоля в метаноле, бензоле и воде, полиэтиленгликольмонофенилового эфира в метаноле^{46, 64}, а также данные работ^{47, 48} позволили более четко выявить применимость уравнения Штокмайера — Фиксмана. Было показано, что независимо от природы растворителя и концевых групп, при молекулярном весе, равном 3000, обычно наблюдаются положительные и отрицательные отклонения от уравнения (см. рис. 4, 5). Это, видимо, связано с влиянием как полимерной цепочки, так и концевых групп. Значение K не зависит от природы растворителя, что указывает на независимость взаимодействия ближнего порядка от природы растворителя и концевых групп. Положительные отклонения от уравнения в метанольном или водном растворах полиэтиленгликоля обусловлены тем, что при взаимодействии между концевыми ОН-группами макромолекулы и растворителя происходит увеличение размера макромолекул олигомера. Отрицательные отклонения, наблюдающиеся как в системах полиэтиленгликоль — бензол и полиэтиленгликольмонофениловый эфир — метанол, видимо, вызваны свертыванием макромолекулярного клубка под действием сил отталкивания между концевыми группами и молекулами растворителя. Рассматриваемую область значений M считают областью олигомеров, обладающих свойствами низкомолекулярных веществ.

Уравнение Штокмайера — Фиксмана в общем виде показывает, что у олигомеров характеристическая вязкость пропорциональна молекулярному весу в степени 0,5, что подтверждается рядом исследований. В то же время для некоторых олигомеров это положение несправедливо: значение $[\eta]$ пропорционально M в степени, приближающейся к 1⁶⁵. Константа Хаггинса K' в уравнении

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + K'[\eta]^2c$$

является характеристикой сродства полимера и растворителя. В настоящее время величину K' , по данным исследования высокомолекулярных полимеров, принято считать независимой от молекулярного веса⁶⁶. В θ -растворителях значение K' обычно приближается к 0,5 (или выше), а в хороших растворителях $K' = 0,2 - 0,3$.

Однако, как свидетельствуют данные экспериментов по изучению олигомеров, константа Хаггинса в большинстве случаев принимает аномальные значения. В ряде работ показано, что с уменьшением молекулярного веса олигомеров значение константы Хаггинса увеличивается⁶⁷⁻⁶⁹ и даже становится выше, чем у высокомолекулярных полимеров^{70, 71}. При этом в некоторых случаях отмечается значительное увеличение константы Хаггинса (до нескольких единиц) с уменьшением длины цепи⁷². Это определяется соответствующей структурой макромолекул полимера и природой растворителя. Изменение K' в зависимости от M в плохих растворителях, как правило, менее заметно, чем в хороших.

В работе ⁷³ при исследовании зависимости K' от M показано, что экспериментально полученные значения соответствуют уравнению Хаггинса только в небольшой области молекулярных весов. Предложена зависимость K' от M в виде:

$$K' = eM^{d_0} + b_0,$$

где d_0 и b_0 — параметры, не зависящие от M .

В некоторых работах указывается на сложный характер зависимости K' от M ⁷². В области очень малых молекулярных весов значения K'

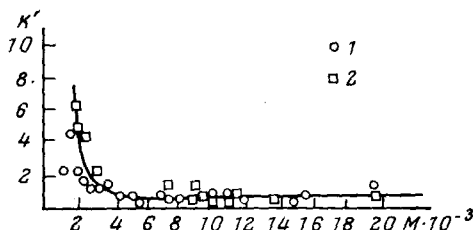


Рис. 6. Зависимость константы Хаггинса K' от молекулярного веса полиметилакрилата. 1 — в ацетоне; 2 — в θ -растворителе

наибольшие. С повышением M до 2000—3000 значения K' резко падают, а при дальнейшем увеличении M происходит их плавное уменьшение, которое в дальнейшем замедляется (см. рис. 6). Повышение значений K' с уменьшением M некоторые авторы объясняют увеличением плотности макромолекулярного клубка. Молекулы с большей длиной цепи считаются более вытянутыми и менее сферическими, чем молекулы с короткой цепью. Видимо, это является следствием того, что короткие молекулы представляют собой плотно упакованные, слабосольтватированные клубки, мало проницаемые для растворителя. Это находится в соответствии с данными, полученными при исследовании диффузии.

В работах ⁷²⁻⁷⁶ на основании измерения коэффициентов диффузии полистирола в растворах были определены размеры макромолекулярных клубков, приближающиеся к невозмущенным. Это дало основание для расчета коэффициента Флори ³⁰. Рассчитанная при этом жесткость цепи макромолекулы олигомера приближалась к жесткости высокомолекулярных полимеров, что объясняют возрастанием влияния на размеры цепи ее толщины ⁷⁷. Другие авторы ^{78, 79} также указывают на то, что для некоторых исследуемых олигомеров (полиоксилпропиленгликоля и полиоксисэтиленгликоля) получены значения параметра q в уравнении $D = K_d M^{-q}$, близкие к соответствующим величинам, характерным для длинных цепей. Это указывает на то, что гидродинамические характеристики молекул олигомеров в растворе достаточно точно описываются гидродинамическими теориями, использующими модель гауссового непротекаемого клубка с малым термодинамическим взаимодействием с растворителем.

б. Конформационные переходы у макромолекул олигомеров

Как известно, второй вириальный коэффициент A_2 характеризует взаимодействие между полимером и растворителем:

$$\pi/c = RT(1/M + A_2c + \dots),$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, c — концентрация, M — молекулярный вес, π — осмотическое давление.

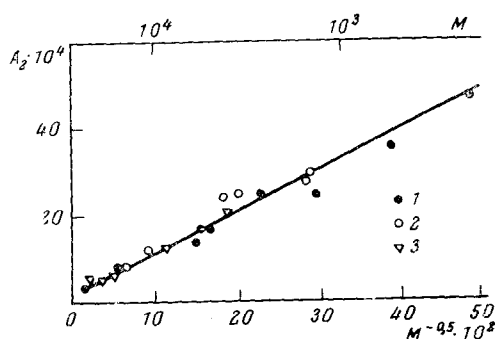
Согласно теории Флори^{80, 81}, A_2 не зависит от молекулярного веса полимера. На практике же совпадение с теорией имеется только в θ -точке или при незначительных отклонениях от идеальности. Чем больше отклонение от θ -условий, тем в большей мере проявляется зависимость A_2 от M .

В работе⁸² предложено уравнение, основанное на многих экспериментальных данных и описывающее зависимость A_2 от M :

$$A_2 = a_1/M^{0.5} + b_1,$$

где a_1 и b_1 — теоретические константы, не зависящие от M . Исследования показали, что уравнение справедливо для экзотермических и эндотермических систем, а также для θ -условий в широкой области молекулярных весов. Например, при изучении растворов полистирола в бензоле, толуоле и нафталине (экзотермических системах) наблюдается ли-

Рис. 7. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 от молекулярного веса M для полистирола в бензоле, толуоле, нафталине (экзотермические системы). 1 — в нафталине; 2 — в бензоле; 3 — в толуоле



нейная зависимость в широких пределах молекулярного веса (500—5 000 000) (см. рис. 7)¹⁴. Для эндотермической системы (полиметилметакрилат в ацетоне) уравнение справедливо в диапазоне M от 200 до 7 800 000⁸³.

В то же время на примере полистирола⁸⁴ и полиметилметакрилата⁸⁵ в хороших растворителях было показано, что в области малых степеней полимеризации наблюдаются отклонения от предложенного уравнения (см. рис. 8). В частности, было установлено⁸⁴, что для димеров значение A_2 отрицательно, при $P=4$ оно достигает положительного максимума, а затем по мере повышения молекулярного веса постепенно снижается (рис. 9). Эти данные свидетельствуют о том, что уравнение справедливо вплоть до максимума, где вещество обладает полимерными свойствами. Наличие максимума указывает на переход формы макромолекул от клубкообразной к палочкообразной; этот переход, видимо, можно трактовать как переход к соединениям, обладающим свойствами полимеров.

Вышеизложенное находится в соответствии с данными, полученными при исследовании системы полистирол — бензол, отражающими зависимость энтропийного вклада B_s от степени полимеризации P (см. рис. 10)¹⁴. Для димера значение энтропии ~ 0 , при $P=4$ оно достигает максимума, затем постепенно уменьшается с ростом M . Известно, что энтропия имеет максимальное значение, когда молекула вытянута в виде палочки, минимальное — когда она свернута в сферический клубок. Поэтому максимум энтропии можно интерпретировать, по мнению авторов, как точку перехода состояния молекул от вытянутой к клубкообразной форме.

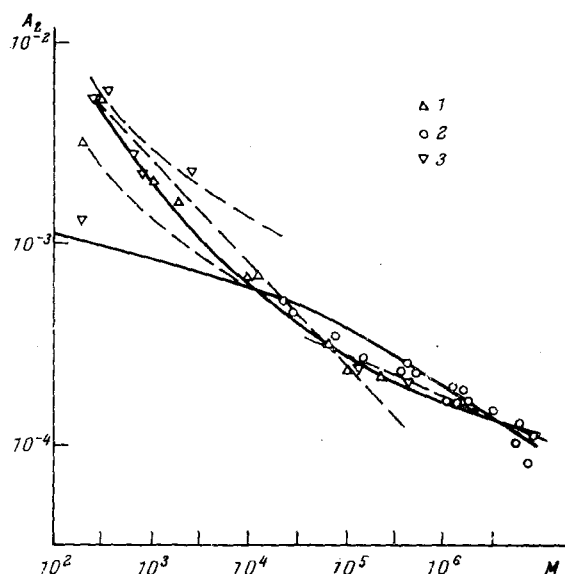


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 от молекулярного веса M для полиметилметакрилата в ацетоне (эндотермическая система). Данные получены: 1 — осмометрией; 2 — светорассеянием; 3 — рентгеноскопией

Рис. 9. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 и энтальпийного коэффициента B_H от степени полимеризации для олигостирола. 1 — в нафталине; 2 — в бензоле

Рис. 10. Зависимость энтропийного коэффициента B_S от степени полимеризации P для олигостирола. 1 — в нафталине; 2 — в бензоле

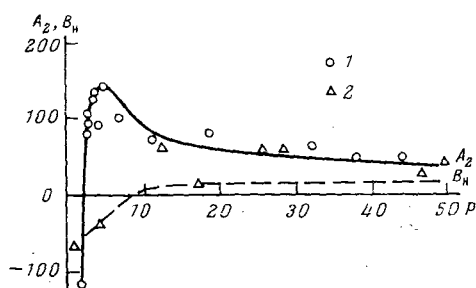


Рис. 9

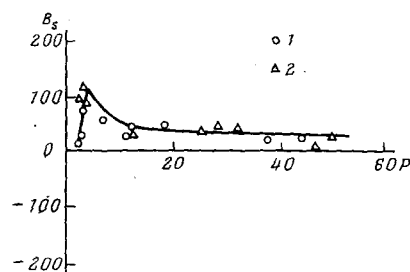
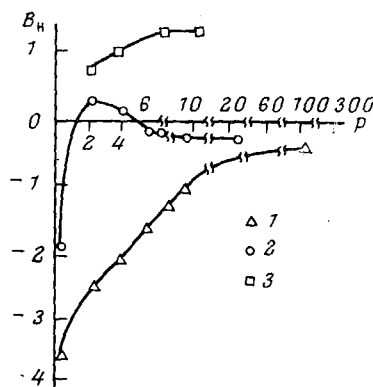


Рис. 10

Исследования зависимости энтальпии от молекулярного веса, проведенные в работе⁸⁴ для полистирола в бензоле и циклогексане, для полиметилметакрилата в ацетоне, поливинилкарбазола в бензоле методом калориметрии⁸⁶, показали, что значения энтальпии смешения при на-

Рис. 11. Зависимость энтальпийного коэффициента B_H от степени полимеризации для систем: 1 — полиметилметакрилата в ацетоне; 2 — поливинилкарбазол в бензоле; 3 — поликарбонат в диоксане



чальных степенях полимеризации практически везде образуют максимумы (как и значения второго вириального коэффициента и энтропии). При дальнейшем повышении молекулярного веса изменения значения энтальпии практически не наблюдается (рис. 11). Объяснение этого эффекта авторы дают также с точки зрения энергетического взаимодействия концевых групп макромолекул олигомеров.

в. Особенности структурообразования в растворах при повышении концентрации у низкомолекулярных полимеров

При повышении концентрации разбавленных растворов полимеров макромолекулы взаимодействуют друг с другом, и в растворе образуются ассоциаты или агрегаты макромолекул. Впервые Штаудингер⁸⁷ сформулировал представление о наименьшей концентрации, при которой молекулы полимера начинают соприкасаться друг с другом — критической концентрации c_c . Многочисленные исследования показали, что значение c_c зависит от молекулярного веса полимера и его химического строения, природы растворителя, температуры. Значение c_c , как правило, увеличивается с уменьшением молекулярного веса, ухудшением качества растворителя и повышением температуры, что является следствием ослабления в этих условиях взаимодействия между макромолекулами. На графиках зависимости вязкости, интенсивности светорассеяния, оптической плотности и других свойств полимера от концентрации критическая концентрация определяется по точке излома линейной зависимости. Однако при изучении зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации c в некоторых работах^{77, 88} обнаружено нарушение линейной зависимости в докритической области концентраций. Причину этих аномалий одни авторы объясняют сверхскручиванием макромолекулярных клубков в условиях сильного разбавления^{77, 88}, другие — адсорбцией полимера на стенках капилляра, уменьшающей его эффективный радиус^{89, 90}.

Ассоциация у олигомеров наступает раньше, чем у высокомолекулярных полимеров. Для растворов низкомолекулярных дивинилнитрильных каучуков с $M=1,4 \cdot 10^4 - 2,7 \cdot 10^4$ начало структурообразования отмечалось при концентрациях 0,1—0,5 г/100 мл³¹. При изучении растворов полистирола с молекулярным весом $1,5 \cdot 10^3 - 33 \cdot 10^3$ в бензоле значения c_c колебались от 0,5 до 1,5 г/100 мл⁹⁰.

В некоторых работах^{15, 91} аномалии отсутствуют вплоть до довольно высоких концентраций низкомолекулярных полимеров в растворе. Так, для растворов полиметилметакрилата и полиэтилакрилата с $M=1 \cdot 10^3 - 20 \cdot 10^3$ аномалий не обнаружено вплоть до концентрации 0,2 г/100 мл¹⁵. При исследовании разбавленных растворов низкомолекулярного СКН-18 в диапазоне температур 20—60° ($c < 0,1$ г/100 мл) было показано, что интенсивность светорассеяния растворов не меняется с повышением температуры. Это свидетельствует об отсутствии ассоциатов в исследуемых системах³¹. В растворах же, содержащих макромолекулы высокомолекулярных полимеров, при аналогичных концентрациях наблюдается понижение кажущегося молекулярного веса при $t=60^\circ$, что объясняется распадом образовавшихся ассоциатов⁹².

IV. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

По сравнению со свойствами разбавленных растворов структура низкомолекулярных полимеров и их концентрированных растворов изучена значительно меньше. Лишь сравнительно недавно стали появляться

работы по исследованию реологических свойств некоторых низкомолекулярных полиэфиров и полиизобутиленов и их растворов.

Особенности структуры полимеров и их растворов (большая величина макромолекул, возникновение сетчатых структур и т. д.) обуславливают у них при течении ряд аномалий, например, отклонение от закона вязкости Ньютона²⁹. Это выражается в том, что растворы ряда полимеров обладают высокоэластичностью.

В отличие от высокомолекулярных полимеров, олигомеры обладают практически одинаковой способностью к высокоэластическим деформациям, развитие которых носит релаксационный характер. Это связано с изменением конформаций макромолекул под действием сдвиговых напряжений. Данная особенность объясняется большой гибкостью макромолекул и наличием подвижной флуктуационной сетки с временными контактами, возникающей вследствие межмолекулярного взаимодействия. Исследуемые системы имеют, в основном, тиксотропный характер с малой прочностью связей и высокими временами релаксации. Эти системы можно рассматривать как новый тип структурированных систем, занимающих промежуточное место между концентрированными растворами, студнями полимеров и растворами низкомолекулярных веществ, способных к структурированию^{6, 93, 94}.

В настоящее время многими методами установлено, что в растворах полимеров существуют несколько областей концентрации, которые отличаются между собой по степени упорядоченности цепей, конформационным свойствам макромолекул, их взаимодействию между собой. Это обуславливает различие в их реологических свойствах^{95, 96}. Области концентраций можно условно подразделить на следующие:

1. Область очень разбавленных растворов, в которой макромолекулы находятся в виде свернутых клубков в изолированном состоянии. При повышении концентрации раствора происходит распрямление цепных макромолекул, их взаимодействие и образование структур.

2. Область растворов с повышенной концентрацией, в которой макромолекулы, имея вытянутую форму клубка, вследствие возникновения межмолекулярных контактов образуют идеальную пространственную сетку, описанную Бикки⁹⁷, или располагаются в отдельные изолированные ассоциаты или агрегаты. В растворах олигомеров структурная сетка возникает при более высоких концентрациях, чем у высокомолекулярных полимеров.

3. Область концентрированных растворов, когда идеальная сетка может уплотняться за счет образования новых связей с другими макромолекулами ($c > c_c$). Макромолекулы при этом имеют небольшие свободные объемы и характеризуются значительным взаимным проникновением сегментов.

4. Область высококонцентрированных растворов, в которой возникают упорядоченные структурные образования, различные для полимеров, находящихся в разных физических состояниях и отличающихся длиной цепи⁹⁸. В этой области сегменты макромолекул, взаимно переплетаясь друг с другом, образуют сплошную сетку связей. Это приводит к значительному повышению вязкости⁹⁷.

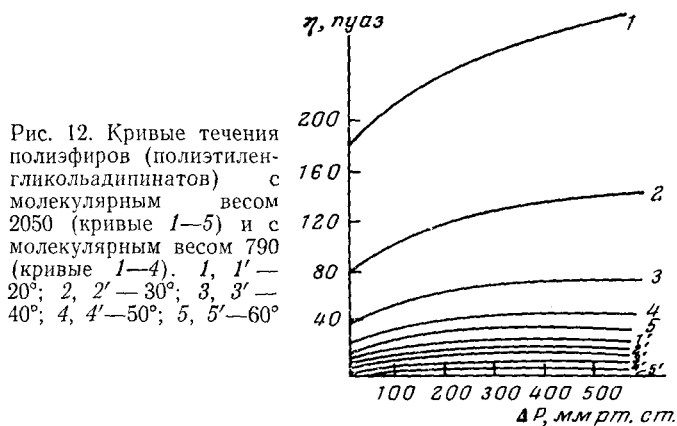
Все указанные области превращения в растворах полимеров образуются при изменении концентрации. Исследование вязко-упругих свойств растворов полимеров во всех областях концентраций дает понятие о природе и скоростях перераспределения конформаций цепных молекул, а также об их взаимном расположении, т. е. о структуре растворов^{99, 100}.

При изучении процессов течения некоторых олигомеров и их концентрированных растворов в ряде работ было отмечено отличие в рео-

логическом поведении этих соединений от поведения высокомолекулярных полимеров.

Например, в работе ¹⁰¹ исследовались простые полиэфиры (политетрагидрофураноксипропиленгликоли) и сложные (полидиэтиленгликоль-адипинаты) и их концентрированные растворы. Было показано, что в поле продольного градиента скорости (на капиллярном вискозиметре) вязкость систем возрастает с увеличением напряжения сдвига, достигая в некоторых случаях максимума. Эти эффекты антитиксотропии возникают с повышением температуры и разбавлением. Наблюдаемые эффекты авторы объясняют усилением взаимодействия макромолекулярных цепей олигомеров при их ориентации в потоке. При этом величина молекулярного веса оказывает влияние на значение вязкости. У некоторых олигомеров подобные антитиксотропные эффекты развиваются только при низких напряжениях. Повышение напряжения сдвига выше критического приводит к тиксотропному разрушению ранее образовавшейся структуры и наблюдается обычный процесс течения, как в случае высокомолекулярных полимеров ¹⁰². В других работах ¹⁰³⁻¹⁰⁵ в результате применения не только капиллярного, но и ротационного вискозиметра, также было отмечено, что у исследуемых олигомеров и их концентрированных растворов, наряду с тиксотропным разрушением, имеется область антитиксотропии, которая возникает при небольших напряжениях сдвига. Это явление связывают также с усилением взаимодействия ориентированных макромолекул в поле поперечного и продольного градиентов скорости. Эффекты аномалии вязкости выражены более значительно для олигомеров меньшего молекулярного веса, что объясняется повышенной жесткостью более коротких цепей и их большей подвижностью (см. рис. 12).

Бикки ¹⁰⁶, используя понятие о свободном объеме, теоретически развил представление о сопротивлении течению полимеров. Оно возникает



в результате взаимодействия между сегментами, взаимного трения сегментов полимерной цепи при ее движении и образования сетчатой структуры в результате зацеплений сегментов и цепей макромолекул. При понижении молекулярного веса полимера или концентрации его в растворе перемещение макромолекул относительно друг друга облегчается и течение становится более интенсивным. Это сказывается на уменьшении вязкости и на теплоте активации вязкого течения ^{107, 108}, величина которой с некоторых (достаточно высоких) значений степени полимеризации остается постоянной и независимой от молекулярного ве-

са¹⁰⁹. Чем меньше размеры макромолекул, тем при больших значениях концентрации начинают проявляться межмолекулярное взаимодействие и отклонение от ньютонова течения.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Куксин, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, Изд-во «Наукова думка», Киев, 13, 1974, стр. 153.
2. P. Simaus, Rubber and Plastic Age, 45, 1347 (1964).
3. J. M. Buist, Indian Rubber Bull., 6, 269 (1971).
4. Q. Kraus, J. T. Cruver, Rubber Chem. and Technol., 42, 800 (1969).
5. Ю. С. Липатов, Л. В. Хайленко, Л. С. Зборожин, ДАН, 179, 141 (1968).
6. Л. С. Зборожин, Ю. С. Липатов, Л. В. Хайленко, Сб. Модификация полимерных материалов, т. 2, Изд-во Рижск. политехн. ин-та, Рига, 1969, стр. 49.
7. H. Sotobayashi, J. Springer, Adv. Polymer Sci., 6, 472 (1969).
8. Е. А. Бектуров, З. Х. Бакаева, Тр. Ин-та хим. наук АН Каз. ССР, 28, 24, (1970).
9. O. Kratky, H. Leopold, G. Puchwein, Kolloid Z. und Z. Polymere, 216, 255 (1967).
10. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Н. А. Пилюшина, Высокомол. соед. Б9, 695 (1967).
11. G. Meyerhoff, Z. Elektrochem., 61, 325, 1249 (1957).
12. F. B. Rolfson, H. Coll, Analyt. Chem., 36, 888 (1964).
13. W. C. Feist, J. Polym. Sci., B3, 875 (1965).
14. G. V. Schulz, H. Marzolph, Z. Elektrochem., 58, 211 (1954).
15. C. A. Glover, R. R. Stanley, Analyt. Chem., 33, 447 (1961).
16. В. И. Валцев, П. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Н. П. Никитина, Высокомол. соед., B12, 251 (1970).
17. Ahad Elie, J. Appl. Polym. Sci., 17, 365 (1973).
18. H. Hayer, Angew. Chem., 73, 465 (1965).
19. В. Е. Эскин, Светорассеяние растворов полимеров, «Наука», М., 1973.
20. А. И. Крашенинников, В. Г. Червин, ЖФХ, 49, 1541 (1975).
21. А. И. Крашенинников, М. А. Лагутин, В. Г. Червин, Там же, 47, 1061 (1973).
22. А. И. Крашенинников, М. А. Лагутин, В. Г. Червин, Там же, 47, 490 (1973).
23. H. Sotobayashi, Kolloid. Z. und Z. Polymer, 251, 739 (1973).
24. Z. Alexandrowicz, J. Chem. Phys., 51, 561 (1969).
25. H. Warwari, K. Knaell, R. Scott, Там же, 56, 2903 (1972).
26. F. McCrackin, J. Mazur, G. Guttman, Macromolec., 6, 859 (1973).
27. W. Bruns, Macromolec. Chem., 134, 193 (1970).
28. S. Stellman, P. Gans, Macromolec., 5, 516 (1972).
29. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Изд-во Химия, М., 1968.
30. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 97, 958 (1953).
31. В. П. Шаболдин, А. Г. Сухомудренко, А. И. Крашенинников, Высокомол. соед., A14, 1462 (1972).
32. G. Meyerhoff, U. Moritz, Makromolec. Chem., 109, 143 (1967).
33. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Высокомол. соед., 7, 674 (1965).
34. В. Н. Цветков, Там же, 8, 980 (1966).
35. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Укр. физ. ж., 12, 324 (1967).
36. H. Beachell, J. Peterson, Amer. Chem. Soc. Polym. Preprints, 8, 456 (1967).
37. E. Wall, J. Chem. Phys., 26, 1742 (1957).
38. M. Fischer, B. Hiley, Там же, 34, 1253 (1961).
39. Z. Alexandrowicz, Y. Accad, Там же, 54, 5338 (1971).
40. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polym. Sci., C1, 137 (1963).
41. H. Sotobayashi, Macromolec. Chem., 123, 157 (1969).
42. W. Kuhn, Kolloid Z., 68, 2 (1934).
43. R. Houwink, J. Prakt. Chem., 157, 15 (1940).
44. G. Cohn-Ginsberg, H. Mason, Polymer, 3, 97 (1962).
45. F. Bailey, J. Kucera, L. Imnof, J. Polym. Sci., 32, 517 (1958).
46. C. Sadron, P. Rempp, Там же, 29, 127 (1958).
47. H.-G. Elias, H. Lys, Macromolec. Chem., 80, 229 (1964).
48. M. Kurata, W. Stockmayer, Forsch. Hochpolym.-Forsch., 3, 196 (1963).
49. В. П. Шаболдин, А. И. Крашенинников, В. Н. Демишев, Высокомол. соед., B13, 887 (1971).
50. R. Fordyce, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., 61, 1912 (1939).
51. P. J. Flory, P. B. Stickney, Там же, 62, 3032 (1940).
52. А. П. Мелешевич, А. Е. Файнерман, Р. М. Вербик, Пласт. массы, 51, 9 (1966).
53. P. Rouse, J. Chem. Phys., 21, 2172 (1953).
54. P. Debye, A. Bueche, Там же, 16, 573 (1948).
55. J. Kirkwood, J. Riseman, Там же, 16, 565 (1948).
56. J. Kirkwood, J. Riseman, Там же, 17, 442 (1948).

57. B. Zimm, Там же, 24, 269 (1956).
58. H. Kuhn, J. Colloid Sci., 5, 331 (1950).
59. H. Kuhn, F. Moning, W. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 36, 73 (1953).
60. W. Kuhn, Kolloid Z., 68, 2 (1934).
61. В. Н. Цветков, ЖВХО им. Менделеева, 6, 428 (1961).
62. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51 (1942).
63. J. Heurst, W. Stockmayer, Там же, 37, 1425 (1962).
64. G. Müh, Kolloid Z., 196, 140 (1964).
65. W. Kern, W. Gruber, W. Heitz, H. Wirth, J. Ziegler, Macromolec. Chem., 51, 1 (1962).
66. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», М., 1964.
67. T. Gillespie, J. Polym. Sci., C3, 31 (1963).
68. F. Eirich, J. Riseman, Там же, 4, 417 (1949).
69. D. K. Thomas, A. Charlesby, J. Polym. Sci., 42, 195 (1960).
70. L. H. Gragg, C. C. Bigelow, J. Polym. Sci., 16, 177 (1955).
71. А. Орсаг, Е. Фейгин, Высокомол. соед., 5, 1861 (1963).
72. Р. Е. Легкуенц, З. Г. Земскова, М. К. Молдабаева, З. Х. Бакаюва, Е. А. Бектурова, Изв. АН Каз. ССР, серия Химия, 5, 73 (1968).
73. H. Sotobayashi, Makromolec. Chem., 73, 235 (1964).
74. C. Rossi, U. Bianchi, E. Bianchi, Там же, 41, 31 (1960).
75. C. Rossi, E. Bianchi, J. Polym. Sci., 41, 189 (1959).
76. C. Rossi, E. Bianchi, G. Conio, Chem. Ind., 45, 1498 (1963).
77. R. Boyer, R. Spencer, J. Polym. Sci., 5, 375 (1950).
78. С. И. Кленин, В. Л. Мигдал, С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Высокомол. соед., 8, 882 (1966).
79. C. Rossi, V. Magnasco, Makromolec. Chem., 41, 45 (1960).
80. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51 (1942).
81. M. Huggins, J. Phys. Chem., 46, 151 (1942).
82. H. Sotobayashi, K. Ueberreiter, Z. Elektrochem., 67, 178 (1963).
83. R. G. Kirste, W. Wunderlich, Z. Phys. Chem., 58, 133 (1968).
84. G. V. Shulz, A. Horbach, Там же, 22, 377 (1959).
85. J. Springer, K. Ueberreiter, E. Möller, Z. Elektrochem., 69, 494 (1965).
86. P. J. Streeter, P. F. Spencer, J. Polym. Sci., 14, 5 (1954).
87. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Химтеорет., Л., 1935, стр. 184.
88. P. J. Streeter, P. F. Spencer, J. Polym. Sci., 14, 5 (1954).
89. H. G. Fendler, H. Rohlender, H. A. Stuart, Makromolec. Chem. 18/19, 383 (1956).
90. D. C. Pepper, P. P. Rutherford, J. Polym. Sci., 35, 299 (1959).
91. В. А. Feit, J. Wallach, A. Zilkhs, Там же, A2, 4743 (1964).
92. Н. В. Михайлов, С. Г. Зеликман, Коллоидн. ж., 19, 465, (1957).
93. А. И. Крашенинников, В. А. Морозов, В. П. Шаболдин, Л. Я. Галишикова, Высокомол. соед., A14, 274 (1972).
94. В. П. Шаболдин, А. И. Крашенинников, Е. В. Грузинов, В. Н. Демишев, Сб. Исследования процессов производства в машиностроении, т. 2, Тр. ВЗМИ, М., 1973, стр. 217.
95. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Усп. химии, 36, 588 (1967).
96. J. Schurz, Kolloid. Z. und Z. Polymer, 227, 78 (1968).
97. F. Büche, J. Appl. Phys., 26, 738 (1955).
98. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, Изд-во Высшая школа, М., 1966.
99. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, ИЛ, М., 1963.
100. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebn. exact. Naturwiss., 25, 1 (1951).
101. Ю. С. Липатов, Ю. Н. Панов, Л. М. Сушко, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., B12, 500 (1970).
102. О. И. Начинкин, А. И. Агеев, И. Г. Рубан, Высокомол. соед., B15, 520 (1973).
103. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1967.
104. Ю. С. Липатов, Ю. Н. Панов, Л. М. Сушко, С. Я. Френкель, ДАН, 176, 1341 (1967).
105. С. Я. Френкель, С. А. Агранова, В. Г. Баранов, Междунар. конф. по химии высококомол. соед., Прага, 1965.
106. Ф. Бюхе, Сб. Физика полимеров, ИЛ, М., 1960.
107. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. А. Хасина, Высокомол. соед., 5, 432 (1963).
108. В. Е. Древаль, А. А. Тагер, А. С. Фомина, Там же, 5, 1404 (1963).
109. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во Химия, М., 1967.