

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XI

# СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1969

УДК 678.01:53

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРНЫХ КЛУБКОВ В РАСТВОРЕ В ПРЕДКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

*В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк*

Известно, что термодинамическая теория растворов полимеров Флори [1] связывает (в полуколичественном согласии с опытом) степень полимеризации полимера с критической концентрацией раствора  $c_k$  и критической температурой  $T_k$ , соответствующими максимуму на кривых фазового разделения растворов  $T_{\text{осажд}} = f(c)$ . Теория критической опалесценции бинарных смесей Дебая [2] явилась основой для экспериментального определения свойств и молекулярных параметров полимерных клубков в предкритической области (при  $c = c_k$  и  $T = T_k$ ). Исследование критической опалесценции в широком круге систем полимер — растворитель, проведенное в последние годы [3—5], позволило установить ряд специфических свойств цепных макромолекул при критических условиях. Выяснилось, в частности, что средние размеры клубков  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  в этих условиях существенно меньше (в 1,5—7 раз), чем  $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$  в 0-точке [1], отвечающей идеальному поведению разбавленного раствора. Это нашло подтверждение в измерениях коэффициента поступательной диффузии  $D$  и размеров клубков (светорассеяние)  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  в бинарном растворе и при введении буферного полимера [6]. Из данных по критической опалесценции [4, 5] следует также, что в ряде случаев (полинафтилметакрилат, поливинилнафталин, полистирол) указанные малые размеры  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  не меняются при повышении температуры на  $\sim 10 - 15^\circ$  выше  $T_k$ , после чего начинают быстро возрастать. Такое поведение существенно отличается от характера изменения размеров клубков  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  в разбавленном растворе вблизи 0-точки и согласуется с измерениями относительной вязкости растворов при  $c = c_k$  и  $T \geqslant T_k$  [7]. Таким образом, перечисленные экспериментальные данные [4—7] приводят к предположению, что полимерным клубкам присущее в предкритической области раствора некоторое специфическое состояние.

С другой стороны, недавно было выяснено [8, 9], что температурный коэффициент  $\alpha$  парциального удельного объема  $\bar{v}$  полимера в растворе  $\left( \alpha = \frac{1}{\bar{v}} \frac{d\bar{v}}{dT} \right)$  тесно связан с конформационным состоянием макромолеку-

лы. Так, для синтетических полипептидов (поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамат) переходу из спиральной конформации в конформацию статистического клубка отвечает увеличение  $\alpha$  почти на порядок [8]. В данной работе мы применили этот метод, а также электронные спектры поглощения, для дополнения имеющихся сведений о специфичности свойств полимерных клубков вблизи критических условий. Из числа исследованных полимеров упомянутые специфические свойства наиболее отчетливо выражены для полинафтилметакрилата (ПНМА) в ряде растворителей (фенилэтиловый и бензиловый спирты, тетралин и толуол) [4, 5]. Поэтому исследования

были продолжены для ПНМА. С целью выбора системы, подходящей для исследования в ультрафиолете, была измерена угловая зависимость критической опалесценции фракции ПНМА с  $M = 7,2 \cdot 10^6$  (определен по величине  $[\eta] = 1,63 \text{ дL/g}$  в бензole [10]) в двух смешанных растворителях: хлороформтетрахлоруглерод и диоксан — изооктан. Методика измерений оставалась прежней [5]. В той и другой системах зависимость

$$I_{\theta^{-1}} = f\left(\sin^2 \frac{\theta}{2}\right) \quad (I_{\theta} — \text{интенсивность опалесценции под углом } \theta) \text{ при}$$

различных  $\Delta T = T - T_k$  изображается прямыми линиями. На рис. 1 представлена зависимость величины  $S = B/A = -\Delta T$  ( $A$  — начальная ордината;  $B$  — наклон прямых  $I_{\theta^{-1}} = A + B \sin^2 \frac{\theta}{2}$ ) от  $\Delta T$ . Из начальной ординаты  $S_0$  и наклона кривых рис. 1 вычисляют средний радиус действия межмолекулярных сил  $l$  и средний радиус инерции клубков  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  по соотношениям [11]:

$$l^2 = \frac{3\lambda^2}{8\pi^2} \frac{S_0}{T_k}; \quad (\bar{R}_k^2)^{1/2} = \frac{3\lambda^2}{16\pi^2} \frac{S - S_0}{\Delta T},$$

где  $\lambda$  — длина световой волны в растворе (в данном случае 348 и 396 мк, соответственно, в первой и второй системах).

Результаты измерений представлены в таблице. Поскольку для ПНМА  $(\bar{R}_0^2/M)^{1/2} = 0,53 \cdot 10^{-8}$  [10], указанным в таблице значениям  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  отвечают относительные размеры клубков  $(\bar{R}_k^2/\bar{R}_0^2)^{1/2} = 0,14$  и 0,18, соответствующие полученным для ПНМА при критических условиях ранее [4, 5].

Для ряда фракций ПНМА ( $M = 1,5 \cdot 10^6$ ;  $2,6 \cdot 10^6$  и  $7,2 \cdot 10^6$ ) мы провели дилатометрические измерения в серии растворителей (толуол, тетралин, бензиловый спирт, диоксан — изооктан, хлороформ — тетрахлоруглерод, бензол) в интервале температур  $\sim 30$ — $40^\circ$  выше  $T_k$ . Методика не отличалась от описанной в работе [9]. На рис. 2 представлены в качестве

#### Результаты измерений критической опалесценции растворов ПНМА с $M = 7,2 \cdot 10^6$

Растворитель	Соотношение по объему	$c_k, \%$	$T_k, {}^\circ\text{C}$	$l, \text{ \AA}$	$(\bar{R}^2)^{1/2} \text{ \AA}$
Хлороформ — тетрахлоруглерод	21 : 79	2,0	13,0	66	84
Диоксан — изооктан	74,3 : 25,7	2,7	16,7	60	103

примера результаты измерений для фракции с  $M = 2,6 \cdot 10^6$  в толуоле. При  $\Delta T \approx 14^\circ$  кривые  $\Delta V/V_0 = f(\Delta T)$  обнаруживают характерный излом, отражающий обычно конформационную перестройку в макромолекуле [8, 12]. Такая величина  $\Delta T$  хорошо согласуется с  $\Delta T \approx 12^\circ$ , отвечающим началу резкого возрастания размеров клубков  $(\bar{R}_k^2)^{1/2}$  [4, 5]. Для фракции с  $M = 7,2 \cdot 10^6$  в хлороформе — тетрахлоруглероде излому кривой  $\Delta V/V_0 = f(\Delta T)$  отвечает  $\Delta T \approx 15^\circ$ , что также согласуется с точкой изгиба кривой на рис. 1. Из рис. 2 вычислены [9] значения  $a_1$  для области  $T > T_{\text{изл}}$  и для области  $T < T_{\text{изл}}$  для всех растворителей и концентраций полимера в растворе. Результат вычислений для растворов в толуоле представлен на рис. 3 в виде зависимостей  $\alpha = f(c)$ . Из рис. 3 видно, что при температурах, далеких от  $T_k$ , температурный коэффициент парциального удельного объема ( $\alpha_1$ ) не зависит от концентрации раствора,

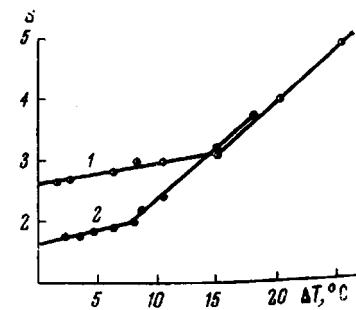


Рис. 1. Зависимость параметра  $S$  от интервала  $\Delta T$  до критической температуры для ПНМА с  $M = 7,2 \cdot 10^6$  в смесях хлороформтетрахлоруглерод (1) и диоксан — изооктан (2)

как и для других полимеров вдали от критических условий [9, 12]. При температурах, близких к  $T_k$ , коэффициент  $\alpha = \alpha_2$  имеет при  $c = c_k$  величину, почти в 3 раза меньшую  $\alpha_1$ , но при уменьшении концентрации до  $\sim 1\%$  приближается к  $\alpha_1$ . В других растворителях, где осуществляются критические условия, получены аналогичные результаты. В бензole, где в той же области температур ( $10^\circ < T < 60^\circ$ ) критические явления не на-

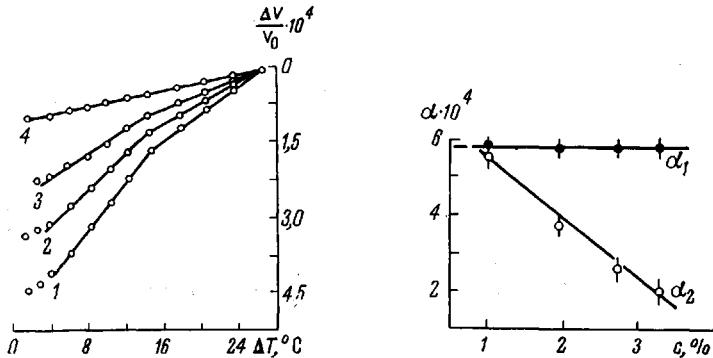


Рис. 2. Зависимость величины  $\Delta V / V_0$  для фракций ПНМА с  $M = 2,6 \cdot 10^6$  от  $\Delta T$  для различных концентраций (%):  
1 — 3,25; 2 — 2,75; 3 — 1,94;  
4 — 0,97

Рис. 3. Концентрационная зависимость величин  $\alpha_1$  при  $T > T_{изл}$  и  $\alpha_2$  при  $T < T_{изл}$  для ПНМА с  $M = 2,6 \cdot 10^6$  в толуоле

блюдаются, дилатометрические прямые  $\Delta V / V_0 = f(T)$  не имеют излома, а величина  $\alpha$  соответствует  $\alpha_1$ . Данные дилатометрии для всех фракций ПНМА во всех растворителях сведены на рис. 4, из которого видно, что во всех растворителях, где наблюдаются критические явления, величина  $\alpha_1$  при температуре, отстоящей от  $T_k$  на  $20$ — $40^\circ$ , совпадает с  $\alpha$  в бензole. В то же время вблизи  $T_k$  и при  $c = c_k$   $\alpha_2$  во всех критических растворителях имеет близкую величину, существенно меньшую  $\alpha_1$ . Поскольку малая величина  $\alpha \approx (1-3) \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$  связана с определенной степенью внутримолекулярной упорядоченности [8], полученный результат указывает на наличие в сильно сжатых при критических условиях полимерных клубках некоторых элементов структуры.

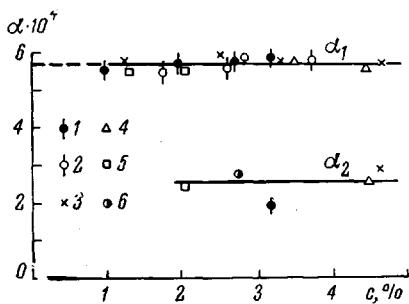


Рис. 4. Концентрационная зависимость величин  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  (при  $c = c_k$ ) для фракций ПНМА

Мол. вес  $\cdot 10^6$ : 1 — 2,6 в толуоле; 2 — 2,6 в бензole; 3 — 1,5 в тетраглине; 4 — 1,5 в бензиловом спирте; 5 — 7,2 в смеси хлороформ — тетрахлорутлерод; 6 — 7,2 в смеси диоксан — изооктан

блюдали указанный гипохромный эффект ( $\lambda = 260 \text{ мкм}$ ) в эксперименте [13] (воспроизведенном нами в работе [8]). Это же явление было использовано при изучении конформационных превращений в полистироле [14, 15]. Соответствующие расчеты для полимеров, содержащих в боко-

вых группах нафтиловый цикл, отсутствуют. Можно, однако, полагать, что подобный резонансный эффект в УФ-поглощении должен быть выражен и для этих полимеров. Спектр УФ-поглощения (рис. 5), снятый для растворов ПНМА, и метилнафталина (в эквимолярных концентрациях) показывает, что характеристические линии поглощения нафтилового цикла ( $\lambda = 286, 278, 267$  и  $260 \text{ мкм}$ ) [16] отчетливо выражены и мало смещены как в низкомолекулярном веществе (метилнафталин), так и в полимере. Мы исследовали температурную зависимость поглощения в полосах 287, 278, 268 и  $260 \text{ мкм}$  для растворов ПНМА и метилнафталина (спектрофотометр СФД-2, кювета с зазором  $0,012 \text{ мм}$ ) в смеси хлороформ — тетрахлоруглерод. Результат в виде разности поглощения растворов фракции ПНМА с  $M = 7,2 \cdot 10^6$  при  $c_k = 2,0\%$  и метилнафталина (в эквимолярной концентрации) представлен на рис. 6. При температуре, отстоящей от  $T_k$  на  $\sim 15^\circ$ , имеет место выраженное увеличение ( $\approx 5\%$ ) УФ-поглощения. Аналогичные результаты получены и для трех других полос поглощения. Для существенно разбавленного раствора ПНМА ( $c = 0,019\%$ , кювета с зазором  $1,02 \text{ мм}$ ) в том же интервале температуры такого увеличения не наблюдается (рис. 6). Полученные данные по УФ-поглощению являются, по нашему мнению, определенным аргументом в пользу представления о взаимодействии части сближившихся нафтиловых циклов в сильно сжатых при критических условиях клубках ПНМА. Пока еще не ясно, достаточно ли такого взаимодействия для поддержания структуры и предотвращения расширения клубка в интервале  $10-15^\circ$ , как это показывают нефелометрические и дилатометрические измерения.

Изучение спектров тушения люминесценции для растворов ПНМА при температуре, близкой к  $T_k$ , и концентрациях  $c = c_k$  и  $c \ll c_k$  также указывает на изменение свойств клубков при удалении от критических условий путем повышения температуры или уменьшения концентрации [17].

Если учесть, что клубки с относительными размерами  $(R_k^2/R_0^2)^{1/2} \approx 0,14-0,25$  имеют плотность полимерных звеньев, приближающуюся к плотности их в сухом (блочном) полимере, станет ясно, что они или вовсе не содержат или содержат очень мало растворителя. Вся совокупность прежних [4-7] и полученных вновь экспериментальных данных показывает, таким образом, что в предкритической области мы встречаемся с особым состоянием полимерных клубков: сжатых до плотности сухого полимера, освободившихся от растворителя, сохраняющих благодаря внутримолекулярным взаимодействиям ( $a_2 < a_1$ ) свои малые размеры в интервале  $\Delta T \approx 10-15^\circ$ . Такая структура моделирует в известной степени структуру глобулярных белков. Нам представляется, что найденное особое состояние цепных макромолекул в предкритической области наиболее правильно характеризовать как состояние «молекулярного латекса».

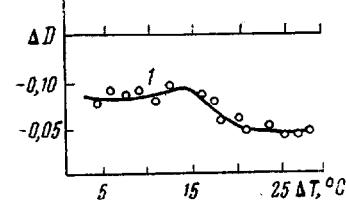


Рис. 6. Разность поглощения растворов ПНМА (фракция с  $M = 7,2 \cdot 10^6$ ), при  $c = c_k$  (1) и  $c \ll c_k$  (2) и метилнафталина (в эквимольной концентрации) в смеси хлороформ — тетрахлоруглерод для  $\lambda = 278 \text{ мкм}$ , как функция интервала  $\Delta T$  до критической температуры

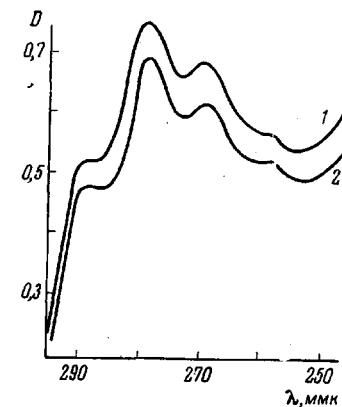


Рис. 5. Спектр УФ-поглощения метилнафталина (1) и ПНМА (2) в эквимольных концентрациях

## Выводы

1. Исследована критическая опалесценция фракции полинафтилметакрилата (ПНМА) с  $M = 7.2 \cdot 10^6$  в смесях хлороформ — тетрахлоруглерод и диоксан — изооктан. Полученные при этом малые размеры ( $R_k^2$ ) $^{1/2}$  полимерных клубков согласуются с полученными ранее в других критических растворителях.

2. Дилатометрические исследования растворов ПНМА в ряде растворителей показывают, что температурный коэффициент парциального удельного объема  $\alpha$  вблизи критических условий ( $c = c_k$ ,  $T = T_k$ ) мал, что обычно указывает на наличие внутримолекулярной упорядоченности или структуры. При  $c < c_k$  или  $T > T_k$  коэффициент  $\alpha$  имеет ту же величину, что и в хорошем растворителе (бензole).

3. Изучен температурный ход УФ-поглощения в растворах ПНМА сравнительно с метилнафталином. При  $c = c_k$  и  $\Delta T = 15^\circ$  выше  $T_k$  отмечено увеличение поглощения, не имеющее места для раствора метилнафталина или в растворах ПНМА с  $c \ll c_k$ .

4. Полученные данные в сочетании с прежними результатами позволяют считать, что полимерные клубки в предкритической области находятся в особом состоянии «молекулярного латекса».

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29 I 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. T. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
2. P. Devye, J. Chem. Phys., 31, 680, 1959.
3. B. E. Эскин, А. Е. Нестеров, Докл. АН СССР, 165, 623, 1965.
4. B. E. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 1045, 1051, 1966.
5. V. E. Eskin, A. E. Nesterov, J. Polymer Sci., C16, 1619, 1967.
6. B. E. Эскин, А. Е. Нестеров, Коллоидн. ж., 28, 904, 1966.
7. B. E. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., Б9, 192, 1967.
8. B. E. Эскин, И. Н. Сердюк, Докл. АН СССР, 179, 1396, 1967.
9. И. И. Сердюк, В. Е. Эскин, Вестник ЛГУ, 1969, № 16, 59.
10. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Вестник ЛГУ, 1966, № 22, 76.
11. P. Devye, H. Coll, D. Woermann, J. Chem. Phys., 32, 939, 1960.
12. B. E. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., А9, 2431, 1967.
13. M. T. Vala, S. A. Rice, J. Chem. Phys., 39, 2348, 1963.
14. H. Benoit, C. Reiss, International Symposium Macromolec. Chemistry, Prague, 1965, p. 540.
15. C. Reiss, J. Chim. phys. et Phys. chim. biol., 63, 1307, 1966.
16. U. Atlas, Of Organic Compounds, 1966, vol. II, London.
17. Е. В. Ануфриева, В. Самокиш, И. Н. Сердюк, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., Б11, № 2, 1969.

## NEW DATA ABOUT BEHAVIOR OF POLYMER COILS IN SOLUTION IN PRE-CRITICAL REGION

V. E. Eskin, I. N. Serduk

### Summary

Critical opalescence of fraction of polynaphthylmethacrylate ( $M = 7.2 \cdot 10^6$ ) in chloroform — carbon tetrachloride and dioxane — isoctane mixtures has been studied. Small dimensions of polymer coils ( $R^2$ ) $^{1/2}$  are in accord with ones obtained earlier in other «critical» solvents. As shown by dilatometric studying of PNMA in some solvents, temperature coefficient of partial specific volume  $\alpha$  is small in vicinity of critical conditions ( $C = C_{cr}$  and  $T \approx T_{cr}$ ), this fact indicates intramolecular order or structure. At  $C < C_{cr}$  or  $T > T_{cr}$   $\alpha$  is of the same order of value as in good solvent (benzene). Temperature variation of UV-absorption in PNMA and methylnaphtalene solutions has been compared. At  $C = C_{cr}$  and  $T$  higher than  $T_{cr}$  by  $15^\circ$  increase of absorption is observed, which does not take place in case of methylnaphtalene or when  $C \ll C_{cr}$ . The results obtained in combination with the earlier results enable to propose that polymer coils in pre-critical region are in peculiar state of molecular latex.