

УДК 678-13:532.77

## О ПОВЕДЕНИИ ДИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

В. Е. Эскин, О. З. Короткина

Дифильными принято называть сополимеры, состоящие из компонентов, резко различных по своей избирательной растворимости. Свойства дифильных сополимеров в растворах изучали преимущественно путем измерения зависимости характеристической вязкости от состава смешанного растворителя [1—3]. В некоторых исследованиях привлекали также данные светорассеяния [4]. Последнее обстоятельство имеет важное значение ввиду того, что приближение к границе осаждения дифильного сополимера из раствора часто связано с молекулярной агрегацией. В настоящей статье сообщаются и обсуждаются результаты измерений светорассеяния и вязкости растворов статистических сополимеров стирола с винилпирролидоном (различного состава) в бинарном растворителе метилэтилкетон — изопропиловый спирт и в ряде однокомпонентных растворителей. Известно, что гомополимеры стирола и винилпирролидона резко отличаются по своей растворимости. Поливинилпирролидон (ПВ) хорошо растворим в

воде и спиртах, являющихся осадителями для полистирола (ПС). Последний хорошо растворим в ароматических углеводородах (толуол, бензол), не растворяющих ПВ. Поэтому для сополимеров стирола с винилпирролидоном (ПСВ) можно ожидать хорошо выраженного эффекта дифильности в отношении их свойств и поведения в растворах.

Таблица 1

Состав и молекулярный вес  
гомополимеров и сополимеров  
стирола с винилпирролидоном

Образец	$W_A$	$M_w \cdot 10^{-5}$
ПС	1,00	2,1
ПСВ-1	0,88	7,7
ПСВ-2	0,87	2,2
ПСВ-3	0,53	1,6
ПСВ-4	0,49	1,2
ПСВ-5	0,13	3,7
ПВ	0,00	1,8

\*  $W_A$  — весовая доля полистирольных звеньев в сополимерах.

### Методика измерений

Сополимеры, гомополимеры. Статистические сополимеры винилпирролидона и стирола были получены радикальной полимеризацией в блоке при 50°. В качестве инициатора использовали перекись бензоила (сополимеры с содержанием стирола 13 и 87 вес.%) и динитрил азонизомасляной кислоты (сополимеры с содержанием стирола 49, 53 и 88 вес.%) \*.

Характеристика исследованных сополимеров и гомополимеров представлена в табл. 1. Состав сополимеров определяли рефрактометрически и по элементарному анализу. Два метода дали хорошо согласующиеся результаты.

В качестве смешанного растворителя для исследования сополимеров и гомополимеров использовали систему изопропиловый спирт — метилэтилкетон. Эта бинарная смесь была выбрана по следующим соображениям.

1. Ее компоненты являются селективными растворителями для гомополимеров. Изопропиловый спирт — хороший растворитель для ПВ и осадитель для ПС. Метилэтилкетон растворяет ПС и осаждает ПВ.

\* Сополимеры получены от Т. А. Кононовой (ИВС АН СССР), которой авторы выражают глубокую признательность.

2. Разность показателей преломления двух компонентов растворителя составляет 0,001, инкременты показателей преломления растворов во всех случаях были не меньше 0,13. Поэтому явление избирательной адсорбции растворителя на полимере, которое обычно имеет место в селективных бинарных растворителях [4], не искажает в нашем случае молекулярный вес  $M_w$ , измеренный методом светорассеяния.

3. Различие показателей преломления ПС и ПВ  $\approx 0,07$ . Для того чтобы при такой разнице в оптических свойствах гомополимеров композиционная неоднородность молекул сополимеров \* практически не сказалась на измеряемом методом светорассеяния молекулярном весе [4], нужно, чтобы средний инкремент показателя преломления раствора сополимера был  $\approx 0,10$ . В выбранном нами смешанном растворителе  $dn/dc \geq 0,15$  для всех сополимеров. Соответствующая оценка показывает, что даже при предельной композиционной неоднородности образцов ошибка в определении молекулярного веса во всех случаях не превышает  $\approx 3\%$ .

Интенсивность света, рассеянного растворами полимеров в интервале углов от 30 до 150°, измеряли на фотоэлектрическом нефелометре «Sofica» при  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ . Инкременты показателей преломления  $dn/dc$  определены на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в капиллярных вискозиметрах типа Оствальда. Время течения растворов составляло от 45 до 180 сек. Поправку на кинетическую энергию не вводили.

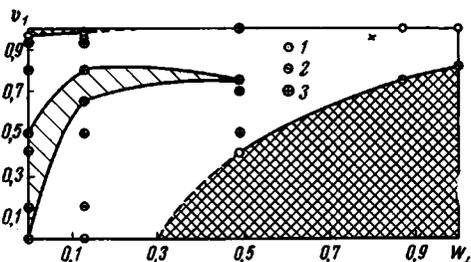
Степень несовместимости ПС и ПВ в различных растворителях определяли по методике, описанной в работе [5]. Различие в молекулярных весах гомополимеров учитывали при этом согласно теории явления [6]. Все измерения проводили при 25°.

### Результаты измерений и обсуждение

Результаты измерений светорассеяния ( $M_w$ , средний радиус инерции клубков  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ , второй вириальный коэффициент растворов  $A_2$ ) и вязкости  $[\eta]$  растворов сополимеров ПСВ при различных составах смешанного растворителя — метилэтилкетон—изопропиловый спирт сведены в табл. 2. На основе этих данных составлена термодинамическая карта поведения си-

Рис. 1. Термодинамическая карта поведения системы ПСВ — метилэтилкетон — изопропиловый спирт

Область не растворимости — густая штриховка, область умеренной растворимости — незаштрихованная часть, область хорошей растворимости — редкая штриховка. 1—3 — нулевые, отрицательные и положительные значения второго вириального коэффициента растворов  $A_2$  соответственно



стемы сополимер — смешанный растворитель (рис. 1), на которой очерчены области не растворимости, умеренной и хорошей растворимости сополимера. К области хорошей растворимости отнесены составы сополимера и растворителя, которым отвечает величина  $A_2 M / [\eta] \geq 1, 2$ , что соответствует поведению полимеров в хороших растворителях [7]. Область не растворимости очерчена по составам смешанного растворителя, отвечающим порогу осаждения сополимера данного состава. Приводимая карта показывает, что существует состав сополимера ( $\approx 30$  вес. % стирола), растворимого во всей области составов смешанного растворителя (в нашем наборе сополимеров ПСВ такой образец отсутствовал). Соотношение винилпирролидона и стирола ( $\approx 70:30$ ) в «растворимом» сополимере понятно в связи с тем, что изопропанол значительно более сильный осадитель для ПС, чем метилэтилкетон для ПВ (ПС растворим в смеси до содержания лишь 18% спирта, тогда как ПВ растворим до содержания 96,5% метилэтилкетона (см. рис. 1)).

Ход характеристической вязкости гомополимеров ПС, ПВ и сополимеров ПСВ с изменением состава смешанного растворителя изображен на

\* Композиционная неоднородность сополимера ПСВ-3 была определена методом светорассеяния И. А. Барановской (ИВС АН СССР). Для этого образца получено  $Q/Q_{\max} = 0,17$ . Можно полагать, что остальные образцы ПСВ также весьма неоднородны по составу молекул.

Таблица 2

Результаты измерений вязкости и светорассеяния растворов сополимеров  
ПСВ и гомополимеров

Образец	$v_1$ *	$M_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$ , дл/г	$A_2 \cdot 10^4$	$(R^2)^{1/2}$ , А	$\frac{A_2 M}{[\eta]}$	
ПС	1,00	2,0	0,54	0,0	—	0,00	
	0,91	—	0,41	—	—	—	
	0,82	2,1	0,30	-0,5	—	-0,37	
Бензол	2,3	—	0,84	6,0	—	1,64	
	—	—	—	—	—	—	
ПСВ-1	1,00	7,4	1,05	1,0	280	0,70	
	0,88	—	0,86	—	—	—	
	0,83	—	0,72	—	—	—	
	0,80	—	0,72	—	—	—	
	0,78	8,0	0,61	-0,2	200	-0,26	
ПСВ-2	1,00	2,1	0,44	0,0	—	0,00	
	0,88	—	0,40	—	—	—	
	0,75	2,1	0,35	0,0	—	0,00	
	2,3	—	—	3,5	—	—	
ПСВ-4	1,00	1,2	0,27	1,0	—	0,45	
	0,95	—	0,31	—	—	—	
	0,90	—	0,35	—	—	—	
	0,85	—	0,41	—	—	—	
	0,75	1,3	0,52	5,6	—	1,40	
	0,50	1,2	0,46	3,0	—	0,80	
	0,41	1,2	0,45	3,4	—	0,91	
ПСВ-5	Дихлорэтан	1,1	—	3,0	—	—	
	0,98	—	0,44	—	—	—	
	0,97	3,8	0,46	0,0	210	0,00	
	0,96	—	0,52	—	—	—	
	0,95	3,7	0,56	-0,3	230	-0,20	
	0,93	3,7	0,66	1,7	230	1,00	
	0,80	3,8	0,87	3,5	290	1,29	
	0,65	5,0	0,95	3,5	410	1,53	
	0,50	4,7	1,04	2,0	390	0,90	
	0,28	—	1,10	—	—	—	
	0,15	15,0	1,13	-0,5	490	-0,69	
	0,00 **	15,0	—	—	420	—	
	0,00	30,0	1,16	-3,0	490	-7,80	
	Хлороформ	3,7	—	—	4,0	340	—
ПВ	0,96	1,80	0,26	0,00	—	0,00	
	0,955	—	0,28	—	—	—	
	0,95	1,80	0,31	1,0	—	0,58	
	0,94	—	0,35	—	—	—	
	0,88	—	0,43	—	—	—	
	0,80	1,80	0,50	2,5	—	0,90	
	0,65	—	0,58	—	—	—	
	0,42	1,80	0,72	5,0	—	1,25	
	0,28	—	0,70	—	—	—	
	0,15	2,0	0,72	6,0	—	1,67	
	0,00	1,90	0,74	6,0	—	1,54	
	Метанол	1,60	—	0,67	5,0	—	1,20

\* Объемная доля метилэтилкетона в смеси с изопропиловым спиртом. \*\* Измерено при 50°.

рис. 2. Поскольку ПС и сополимеры ПСВ с большим содержанием стирола нерастворимы в смешанном растворителе, содержащем более  $\approx 20\%$  изопропанола, областью составов растворителя, общей для всех изученных образцов, являются составы с преобладающим содержанием метилэтилкетона. Именно в этой области изменение состава растворителя оказывает наибольшее влияние на величину  $[\eta]$ , а следовательно, на размеры клубков в растворе.  $[\eta]$  связана с коэффициентом  $\alpha$  набухания макромолекулы ( $\alpha^2 = \bar{R}^2 / \bar{R}_0^2$ , где  $\bar{R}^2$  и  $\bar{R}_0^2$  — средний квадрат радиуса инерции молекулы в данном растворителе и в  $\theta$ -растворителе) соотношением (см. [8], а также [4])

$$[\eta] = [\eta]_0 \alpha^3 = K_0 M^{1/2} \alpha^3, \quad (4)$$

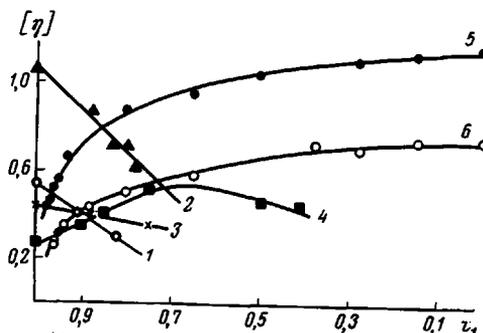
где индекс  $\theta$  относится к  $\theta$ -растворителю,  $K_\theta$  — постоянная для данного полимера. Если характеризовать состав смешанного растворителя объемной долей метилэтилкетона  $v_1$ , то из (1) вытекает

$$\frac{d[\eta]}{dv_1} = 3K_\theta M^{1/2} \alpha^2 \frac{d\alpha}{dv_1} \quad (2)$$

По наклону графиков  $[\eta] = f(v_1)$  (рис. 2) при  $v_1 = 0,95$  была вычислена величина  $d[\eta]/dv_1$  для всех изученных образцов (табл. 3). Влияние

Рис. 2. Характеристическая вязкость  $[\eta]$  растворов ПС, ПВ и ПСВ в зависимости от состава смешанного растворителя метилэтилкетон — изопропиловый спирт ( $v_1$ ):

1 — ПС, 2 — ПСВ-1, 3 — ПСВ-2, 4 — ПСВ-4, 5 — ПСВ-5, 6 — ПВ



состава бинарного растворителя ( $v_1$ ) на размеры полимерных клубков можно выяснить, привлекая уравнение Фиксмана [9], связывающее коэффициент набухания макромолекулы с величиной статистического параметра  $Z$

Таблица 3

Величины  $\frac{d[\eta]}{dv_1}$  и  $\frac{1}{M} \frac{d[\eta]}{dv_1}$  для сополимеров ПСВ и гомополимеров

Образец	$\frac{d[\eta]}{dv_1}$	$\frac{1}{M} \frac{d[\eta]}{dv_1} \cdot 10^6$
$v_1 = 0,95$		
ПС	1,38	0,64
ПСВ-1	1,77	0,23
ПСВ-2	0,35	0,16
ПСВ-4	-1,02	-0,82
ПВ	-3,84	-2,02
$v_1 = 0,54$		
ПСВ-4	0,20	0,16
ПСВ-5	-0,57	-0,15
ПВ	-0,55	-0,29

$$\alpha^3 = 1 + 2Z \quad (3)$$

Параметр  $Z$  определяется числом взаимодействий сегментов (звеньев) макромолекулы в единице ее объема. Его величина зависит от гибкости цепи (длина сегмента  $b$ ), ее полной длины (число сегментов  $N$ ) и исключенного объема сегмента  $v_0^c$  в растворе [10]

$$Z = \left( \frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} v_0^c N^{1/2} \quad (4)$$

Для статистического сополимера полное число взаимодействий в клубке состоит из взаимодействий трех типов:  $Z_{AA}$ ,  $Z_{BB}$  и  $Z_{AB}$  [11]

$$Z = n_A^2 Z_{AA} + n_B^2 Z_{BB} + 2n_A n_B Z_{AB}, \quad (5)$$

причем вклад взаимодействий того или иного типа зависит от состава сополимера ( $n_A$ ,  $n_B$  — мольная доля звеньев  $A$  и  $B$  в сополимере). Исключенный объем для трех типов взаимодействий между сегментами в макромолекуле сополимера можно выразить через мольный объем растворителя  $V_s$  и соответствующие параметры  $\chi_{ij}$  взаимодействия сегментов с молекулами растворителя (индекс  $s$ ) и друг с другом [12, 13]

$$v_{AA}^c = 2 \frac{V_s}{N_A} \left( \frac{1}{2} - \chi_{sA} \right) \quad (6a)$$

$$v_{BB}^c = 2 \frac{V_s}{N_A} \left( \frac{1}{2} - \chi_{sB} \right) \quad (6b)$$

$$v_{AB}^c = 2 \frac{V_s}{N_A} \left( \frac{1}{2} - \frac{(\chi_{sA} + \chi_{sB} - \chi_{AB})}{2} \right) \quad (6b)$$

( $N_A$  — число Авогадро).

Безразмерные параметры  $\chi_{ij}$  связаны с энергией соответствующих парных межмолекулярных взаимодействий  $E$  [8]

$$\chi_{ij} = \frac{1}{kT} \left[ \frac{1}{2} (E_{ii} + E_{jj}) - E_{ij} \right] \quad (7)$$

Используя соотношения (4) — (6), уравнение (3) для сополимера можно записать в виде [14]

$$\alpha^3 - 1 = 4 \left( \frac{3}{2\pi b^2} \right)^{1/2} \frac{V_s N^{1/2}}{N_A} \left[ n_A^2 \left( \frac{1}{2} - \chi_{sA} \right) + n_B^2 \left( \frac{1}{2} - \chi_{sB} \right) + 2n_A n_B \left( \frac{1}{2} - \frac{\chi_{sA} + \chi_{sB} - \chi_{AB}}{2} \right) \right] \quad (8)$$

Для полимера  $P$  в смешанном растворителе, состоящем из компонентов 1 и 2, параметр  $\chi_{sP}$  равен [15]

$$\chi_{sP} = n_1 \chi_{1P} + n_2 \chi_{2P} - n_1 n_2 \chi_{12}, \quad (9)$$

где  $n_1, n_2$  — мольные доли компонентов смешанного растворителя, а  $\chi_{12}$  характеризует взаимодействие последних. Подставляя в уравнение (8) для сополимера значения  $\chi_{sA}$  и  $\chi_{sB}$  согласно (9) и дифференцируя затем (8) по  $n_1$ , можно получить

$$3\alpha^2 \frac{d\alpha}{dn_1} = 4 \left( \frac{3}{2\pi b^2} \right)^{1/2} \frac{V_s N^{1/2}}{N_A} [n_A (\chi_{2A} - \chi_{1A}) - n_B (\chi_{1B} - \chi_{2B}) - (2n_1 - 1) \chi_{12}] \quad (9a)$$

Таким образом, если поведение гомополимера в однокомпонентном растворителе определяется одним термодинамическим параметром, а в бинарном — тремя параметрами (см. 9), то поведение сополимера в бинарном растворителе определяется (при данных  $n_1$  и  $n_A$ ) сочетанием пяти параметров  $\chi_{1A}, \chi_{2A}, \chi_{1B}, \chi_{2B}$  и  $\chi_{12}$ .

Поскольку  $N^{1/2} \sim M^{1/2}$ , с учетом уравнения (2) получаем, что величина  $1/M d[\eta]/dv_1$  пропорциональна квадратной скобке выражения (9a)\*. Отсюда следует, что при данном составе растворителя ( $n_1$ ) величина  $(1/M)d[\eta]/dv_1$  должна быть ли-

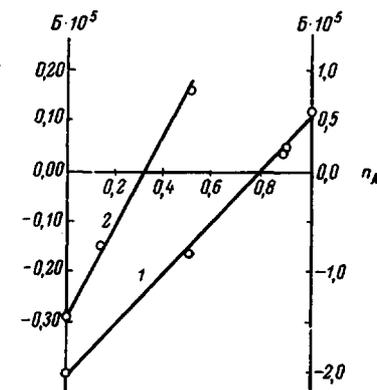


Рис. 3. Зависимость величины  $(1/M)d[\eta]/dv_1 (E)$  от состава ( $n_A$ ) сополимеров ПСВ при двух составах смешанного растворителя метилэтилкетон — изопропанол;  $v_1 = 0,95$  (1) и  $0,54$  (2)

Прямая 1 относится к оси справа

нейной функцией состава сополимера ( $n_A$ ). (Гибкость цепей поливинилпирролидона близка к таковой для полистирола [16], так что длину сегмента цепи  $b$  можно считать не зависящей от состава сополимера.) На рис. 3 величина  $(1/M)d[\eta]/dv_1$  для изученных образцов ПСВ отложена как функция их состава (доли стирола  $n_A$ ). Предписываемая уравнением (9a) линейная зависимость от  $n_A$  действительно имеет место. Из рис. 3 следует также, что при данном составе смешанного растворителя ( $v_1 = 0,95$ ) существует сополимер такого состава ( $n_A = 0,80$ ), что для него  $d[\eta]/dv_1 = d\alpha/dv_1 = 0$ . Клубки такого сополимера не будут реагировать на изменение состава смешанного растворителя. Точка, отвечающая  $v_1 = 0,95$  и  $n_A = 0,80$ , отмечена крестом на рис. 1, откуда видно, что она расположена в области плохой растворимости сополимеров ( $A_2 \approx 0$ ). Та-

\* Объемная доля  $v_1$  компонента смешанного растворителя отличается от его мольной доли  $n_1$  множителем, не зависящим от  $n_A, n_B$ .

ким образом, в рассматриваемой области состава растворов изменение соотношения компонентов растворителя не влияет на состояние (размеры) клубков сополимера, если они содержат на каждое звено винилпирролидопа в среднем четыре звена стирола. Качественно такое соотношение понятно в связи с тем, что данный состав растворителя ( $v_1 = 0,95$ ) термодинамически благоприятен для звеньев стирола и неблагоприятен для звеньев винилпирролидона.

В условиях, где  $da/dv = 0$ , уравнение (9а) дает

$$n_A(\chi_{2A} - \chi_{1A}) - n_B(\chi_{1B} - \chi_{2B}) = (2n_1 - 1)\chi_{12} \quad (10)$$

Измерения при составе растворителя  $n_1 = 1/2$  позволяют по составу сополимера, для которого  $da/dv_1 = 0$ , определить отношение

$$\frac{\chi_{2A} - \chi_{1A}}{\chi_{1B} - \chi_{2B}} = \frac{n_B}{n_A}, \quad (10a)$$

характеризующее различие в избирательной растворимости компонентов сополимера в данной паре низкомолекулярных жидкостей. Прямая 2 на рис. 3 изображает зависимость величины  $(1/M)d[\eta]/dv_1$  от  $n_A$  при  $n_1 = 1/2$  ( $v_1 = 0,54$ ). Условию  $d[\eta]/dv_1 = 0$  отвечает при этом состав сополимера  $n_A = 0,31$ , откуда (учитывая  $n_A + n_B = 1$ ) имеем

$$\frac{\chi_{2A} - \chi_{1A}}{\chi_{1B} - \chi_{2B}} = \frac{0,69}{0,31} = 2,2$$

Таким образом, относительное различие избирательной растворимости ПС и ПВ для пары изопропанол — метилэтилкетон ( $v_1 = 0,54$ ) превышает два, если характеризовать избирательную растворимость полимера для данной пары растворителей разностью термодинамических параметров ( $\chi_{2P} - \chi_{1P}$ ). Полученная величина (2,2) позволяет по уравнению (10) выразить разность параметров ( $\chi_{2A} - \chi_{1A}$ ) через  $\chi_{12}$

$$(\chi_{2A} - \chi_{1A}) = \frac{2n_1 - 1}{n_A - \frac{n_B}{2,2}} \chi_{12} \quad (10б)$$

Так как при  $n_1 = 0,95$  условие  $da/dv_1 = 0$  выполняется для  $n_A = 0,80$ , получаем  $(\chi_{2A} - \chi_{1A}) = 1,3\chi_{12}$ . По экспериментально найденным параметрам  $\chi_{12}$  и  $\chi_{1A}$  можно, таким образом, определить параметр взаимодействия  $\chi_{2A}$  полимера А с тем компонентом смеси, в котором он нерастворим (осадитель). При этом предполагается, что разность ( $\chi_{2P} - \chi_{1P}$ ) незначительно или совсем не меняется с составом смешанного растворителя. Следует также заметить, что использование уравнения (9а) при сильно отличающихся составах смешанного растворителя не вполне корректно, ибо при этом не учитывается возможное влияние избирательной адсорбции макромолекулой хорошего компонента смеси на величины  $\alpha$  и  $[\eta]$  (см. [15]).

Как это видно из табл. 2, измерения молекулярного веса обнаружили явление молекулярной ассоциации только для сополимера ПСВ-5. Параллельное измерение  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  позволяет получить некоторое представление о структуре ассоциатов. Для сополимера ПСВ-5 отношение измеренных величин  $M$  в изопропаноле и в смесях с большим содержанием метилэтилкетона, где он находится в состоянии молекулярной дисперсии, равно восьми. Следовательно, ассоциаты ПСВ-5 в изопропаноле состоят из восьми макромолекул. При цепочечном строении этих ассоциатов их радиус инерции имел бы величину  $(\bar{R}^2)_{\text{асс}}^{1/2} = \frac{L}{\sqrt{12}}$ , если  $L$  — их длина. Беря в каче-

стве линейных размеров макромолекулы среднее квадратичное значение расстояния между ее концами  $(\bar{h}^2)^{1/2} = \sqrt{6}(\bar{R}^2)^{1/2}$ , получим  $L = 8(\bar{h}^2)^{1/2} =$

$= 19,6 (\bar{R}^2)^{1/2}$  и  $(\bar{R}^2)_{\text{асс}}^{1/2} \approx 5,7 (\bar{R}^2)^{1/2}$ . Между тем, в данном случае эксперимент дает  $(\bar{R}_{\text{асс}}^2 / \bar{R}^2)^{1/2} = (490 / 230) = 2,1$ . Такие относительные размеры ассоциатов соответствуют квазисферической их структуре. Действительно, в последнем случае  $(\bar{R}^2)_{\text{асс}}^{1/2} \sim M^{1/2}$  и  $(\bar{R}_{\text{асс}}^2 / \bar{R}^2)^{1/2} = \sqrt[3]{8} = 2$ , что весьма близко к отношению радиусов инерции ассоциатов и макромолекул, полученному в эксперименте (2,1). Квазисферическая структура ассоциата

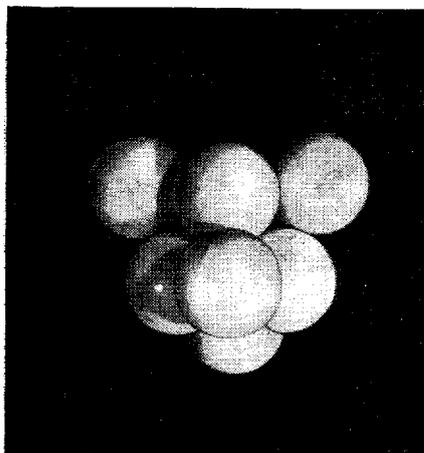


Рис. 4. Модель структуры ассоциатов сополимера ПСВ-5 в изопропиловом спирте при  $25^\circ$

стоянии от  $r$  до  $(r + dr)$  от ее центра деления  $W(r)$  в виде (см. [8] или [4])

$$\frac{dn}{n} \equiv W(r) dv = \left( \frac{3}{2\pi \bar{R}^2} \right)^{3/2} e^{-3r^2/2\bar{R}^2} (4\pi r^2) dr, \quad (11)$$

где  $n$  — полное число звеньев в макромолекуле.

Беря в качестве «поверхностного слоя» макромолекулы  $dr = 5 \text{ \AA}$  и в качестве  $r = 1/2 (\bar{R}^2)^{1/2} = 1,225 (\bar{R}^2)^{1/2}$ , можно вычислить  $dn/n = 0,0146$ . Деля молекулярный вес сополимера ПСВ-5  $3,7 \cdot 10^5$  на средний вес его мономерного звена  $M_0 = 110$ , получаем для него  $n = 3,36 \cdot 10^3$ , откуда  $dn = 49$ . Так как в поверхностном слое молекул этого сополимера стирольных звеньев лишь  $(1/n_A)$ -ая часть, имеем для него  $(dn)_{\text{ст}} \approx 7$ . Таким образом, структура ассоциатов, изображенная на рис. 4, обеспечивает путем взаимного контактирования поверхностных стирольных звеньев изолирование наибольшего числа таких звеньев (для внутренних молекул в среднем шесть из семи) от энергетически невыгодных контактов с молекулами спирта. Заметим, что выбор в качестве  $dr$  величины 4 или 6  $\text{\AA}$  приводит к  $(dn)_{\text{ст}} = 5,6$  или 8,4, что существенно не влияет на качественное согласие со структурой ассоциатов, вытекающее из сопоставления средних радиусов инерции  $(\bar{R}^2)_{\text{асс}}^{1/2}$  и  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ . При составе смешанного растворителя  $v_1 = 0,15$  ассоциаты ПСВ-5, как это видно из табл. 2, состоят из четырех макромолекул. Однако величина  $(\bar{R}^2)^{1/2} = 490 \text{ \AA}$  в этом случае (отвечающем термодинамически более благоприятному окружению) указывает скорее на цепочечную, чем на тетраэдрическую структуру ассоциатов. Наоборот, при повышении температуры в изопропиловом спирте ассоциаты, распадаясь, сохраняют, судя по величине  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ , компактную структуру. Интересно отметить, что величина  $[\eta]M / (\bar{R}^2)^{3/2} = 3 \cdot 10^{22}$  для ассоциатов в изопропиловом спирте ( $25^\circ$ ) очень близка к величине коэффициента Флори  $\Phi = 6^{3/2} \cdot 2,1 \cdot 10^{21} = 3,1 \cdot 10^{22}$  для непротекаемой клубкообразной макромолекулы. Это обстоятельство также указывает на весьма плотную

та из восьми макромолекул изображена на рис. 4. Она моделируется восьмью шарами, из которых четыре внешних приложены к граням «тетраэдра», образованного четырьмя внутренними шарами. При такой структуре на каждый из внутренних шаров приходится по шесть касаний (или «контактов»), на каждый наружный — по три. В соответствии с требованием минимума свободной энергии раствора, структура ассоциатов должна обеспечить наименьшее число контактов полистирольных звеньев, находящихся на периферии макромолекулы, с ее термодинамически неблагоприятным окружением (изопропанол). Относительное число звеньев макромолекулы, находящихся в сферическом слое на радиусе

инерции, дается функцией распре-

структуру этих ассоциатов, вследствие которой их гидродинамические свойства близки к таковым для отдельной макромолекулы. При составе растворителя  $v_1 = 0,15$  величина указанного коэффициента падает для ассоциатов до  $1,5 \cdot 10^{22}$  — их гидродинамические свойства существенно отличны от свойств отдельной макромолекулы.

Одним из интересных вопросов, относящихся к изучению дифильных сополимеров, является возможное влияние контактов разнородных звеньев (гетероконтакты) в процессах дальнего действия в молекулярном клубке на размеры и структуру последнего. Основным средством изучения такого влияния служат пока измерения характеристической вязкости растворов сополимера в ряде растворителей с регулярно меняющейся совместимостью гомополимеров — компонентов сополимера. Из общих соображений следует, что ухудшение совместимости компонентов  $A$  и  $B$  сополимера должно приводить к усилению влияния гетероконтактов ( $AB$ ) на конформацию (размеры) его клубков, а следовательно, сказываться на величине  $[\eta]$ . Этими соображениями руководствовались, в частности, исследователи Страсбургского Макромолекулярного Центра, изучавшие вязкость растворов статистических и блок-сополимеров стирола с метилметакрилатом в однокомпонентных [17], а также в смешанных растворителях [2]. Исходной посылкой такой методики является аддитивность скелетной гибкости (близодействие) молекул сополимера по отношению к гибкости цепей входящих в него гомополимеров [14]

$$\frac{\overline{R_0^2}}{M} = W_A \left( \frac{\overline{R_0^2}}{M} \right)_A + W_B \left( \frac{\overline{R_0^2}}{M} \right)_B \quad (12)$$

( $\overline{R_0^2}$  — средний квадрат невозмущенного радиуса инерции,  $W_A$  и  $W_B$  — весовые доли компонентов в сополимере).

Соотношение (12) справедливо для блок-сополимера в  $\theta$ -условиях. Опыт показывает, что оно выполняется также для статистического сополимера при экстраполяции измерений, выполненных в неидеальных растворителях, к  $A_2 = 0$ , т. е. к  $\theta$ -условиям [14]. Поскольку при данном молекулярном весе  $[\eta]_0 \sim (\overline{R_0^2})^{3/2}$  из (12) вытекает соотношение

$$[\eta]_0 = (W_A [\eta]_{A0}^{2/3} + W_B [\eta]_{B0}^{2/3})^{3/2}, \quad (13)$$

где  $[\eta]_{A0}$  и  $[\eta]_{B0}$  относятся к гомополимерам с молекулярными весами  $M_A$  и  $M_B$ , равными  $M$  сополимера. Принимая во внимание соотношение (1), не трудно убедиться, что формула (13) оставалась бы справедливой и в тех неидеальных растворителях, где коэффициент набухания клубков для сополимера ( $\alpha_c$ ) и гомополимеров ( $\alpha_A$  и  $\alpha_B$ ) одинаков. Как правило, однако,  $\alpha_c \neq \alpha_A \neq \alpha_B$ . Другой возможной причиной отклонения  $[\eta]$ , измеренной для сополимера, от рассчитанной по формуле (13) является влияние гетероконтактов на размеры его клубков.

Для анализа поведения сополимера в растворе может оказаться полезным представление об эквивалентном сополимере. Эквивалентным мы будем называть сополимер во всем подобный данному (гибкость, состав, полная длина цепи), но для которого  $\chi_{AB} = 0$ . В этом случае выполняются вытекающие из (5), (6) соотношения

$$v_{AB} = \frac{1}{2} (v_{AA} + v_{BB}) \quad (14)$$

и

$$Z_{AB} = \frac{1}{2} (Z_{AA} + Z_{BB}) \quad (15)$$

(Соотношение (15) предполагает также, что гибкость цепей гомополимеров  $A$  и  $B$  одинакова.) Выражения (15) и (5) дают для эквивалентного

статистического сополимера мольную аддитивность величины  $Z$

$$Z_s = n_A Z_{AA} + n_B Z_{BB} \quad (16)$$

Учитывая далее уравнение (3), получаем для эквивалентного сополимера

$$\alpha_s^3 = n_A \alpha_A^3 + n_B \alpha_B^3, \quad (17)$$

приняв во внимание, что  $n_A + n_B = 1$ .

Формулу (13) для величин  $[\eta]_c$ , измеренных для сополимера в неидеальном растворителе, можно теперь представить в виде

$$\frac{[\eta]_c}{\alpha_c^3} = \left( W_A \frac{[\eta]_A^{2/3}}{\alpha_A^2} + W_B \frac{[\eta]_B^{2/3}}{\alpha_B^2} \right)^{3/2} \quad (18)$$

а для эквивалентного сополимера

$$[\eta]_e = \left( W_A [\eta]_A^{2/3} \frac{\alpha_e^2}{\alpha_A^2} + W_B [\eta]_B^{2/3} \frac{\alpha_e^2}{\alpha_B^2} \right)^{3/2} \quad (19)$$

Расхождение вычисленного по (19) значения  $[\eta]_e$  с непосредственно измеренным для сополимера  $[\eta]_c$  характеризует степень отклонения его от поведения эквивалентного сополимера ( $\chi_{AB} = 0$ ), т. е. влияние гетероконтактов на размеры клубков (или  $[\eta]$ )

$$\delta = \frac{[\eta]_c - [\eta]_e}{[\eta]_e} \quad (20)$$

Если поделить числитель и знаменатель правой части соотношения (20) на  $[\eta]_e$  и принять во внимание, что невозмущенные размеры клубков реального и эквивалентного сополимера совпадают, получим

$$\delta = \frac{\alpha_c^3 - \alpha_e^3}{\alpha_e^3} \quad (20a)$$

Для того чтобы вычислить  $\delta$  с помощью соотношений (20a) и (16), необходимо выбрать уравнение, связывающее  $Z$  и  $\alpha$ , для перехода от экспериментально определяемых для гомополимеров  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  к  $Z_{AA}$ ,  $Z_{BB}$  и от  $Z_s$  к  $\alpha_s$ . Для  $\alpha > 1,1$  уравнение (3) не пригодно. В области больших  $\alpha$  целесообразно использовать уравнение Флори — Фиска [18]

$$\left. \begin{aligned} (\alpha^5 - \alpha^3) &= 0,648Zh(Z/\alpha^3) \\ h(Z/\alpha^3) &= 1 + 0,97(1 + 10Z/\alpha^3)^{-2/3} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

которое хорошо оправдывается на опыте [19] \*.

Для характеристики выраженности гетероконтактов в сополимере вводят [13] величину  $\Delta Z$

$$\Delta Z = Z_{AB} - \frac{1}{2}(Z_{AA} + Z_{BB}) \quad (22)$$

В соответствии с формулами (4) и (6a) — (6b) разность  $\Delta Z$  непосредственно связана с термодинамическим параметром гетеродействий

\* Для нахождения с помощью уравнения (21)  $\alpha$  по данному  $Z$  (или наоборот) можно использовать метод последовательных приближений. Практически достаточно двух-трех приближений.

в клубке  $\chi_{AB}$

$$\Delta Z = \left( \frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \frac{N^{1/2} V_s}{N_A} \chi_{AB} \quad (23)$$

Из формулы (5) для статистического сополимера вытекают следующие выражения для  $Z_{AB}$  и  $\Delta Z$

$$Z_{AB} = \frac{Z - n_A^2 Z_{AA} - n_B^2 Z_{BB}}{2n_A n_B} \quad (5a)$$

$$\Delta Z = \frac{Z - n_A Z_{AA} - n_B Z_{BB}}{2n_A n_B} \quad (5b)$$

Практическое использование соотношений (16), (5a) и (5b) требует перехода от измеренных  $\alpha_s$ ,  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  к  $Z$ ,  $Z_{AA}$  и  $Z_{BB}$  с помощью уравнения (21). Следует, однако, согласно (4), принять во внимание различие в гибкости цепей гомополимеров и сополимера (последняя определяется соотношением (12)), а также некоторое различие их молекулярных весов. Оба обстоятельства можно учесть, вводя при  $Z_{AA}$  и  $Z_{BB}$  соответствующие множители  $K_A$  и  $K_B$ .

Поскольку влияние гетероконтактов ( $Z_{AB}$ ) на размеры клубков сополимера  $\sim (n_A n_B)$ , для изучения этого влияния целесообразно выбрать сополимер с  $n_A/n_B = 1$ . В табл. 4 представлены результаты измерений характеристической вязкости для сополимера ПСВ-3 и гомополимеров ПС и ПВ в семи растворителях, включая

$\theta$ -растворитель. По значениям  $\alpha_s$ ,  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  были вычислены  $Z$ ,  $Z_{AB}$ ,  $\Delta Z$ ,  $Z_s$ ,  $\alpha_s$  и  $\delta$ . Результаты вычислений представлены в табл. 4.

Определяющий величину  $\Delta Z$  параметр  $\chi_{AB}$  можно найти независимо от измерений характеристической вязкости, привлекая данные по совместимости гомополимеров в растворе. Согласно теории фазового равновесия в полимерных растворах [6, 8], на границе разделения фаз тройной системы (полимер  $A$  — полимер  $B$  — растворитель) параметр  $\chi_{AB}$  связан с объемной долей растворителя  $v_s$  простым соотношением

$$N\chi_{AB} = \frac{2}{(1 - v_s)}, \quad (24)$$

где  $N$  — число сегментов (звеньев) в цепях, одинаковое для двух гомополимеров. Известно, что степень совместимости двух полимеров зависит от природы растворителя [5]. Поскольку величина параметра  $\chi_{AB}$  определяет также степень отклонения сополимера от поведения эквивалентного сополимера, должна существовать связь между  $\chi_{AB}$  и  $\delta$ . На рис. 5 величина  $\delta$  отложена как функция  $2/(1 - v_s)$  для сополимера ПСВ-3 и статистического сополимера стирола с метилметакрилатом (ПСМ) (вычислено нами по данным работы [17], см. табл. 5\*). Несмотря на разброс точек, связанный с погрешностью в определении величин  $\delta$  и  $v_s$ , из рис. 5 можно по-видимому, сделать вывод о пропорциональности  $\delta \sim (2/1 - v_s)$ , т. е.

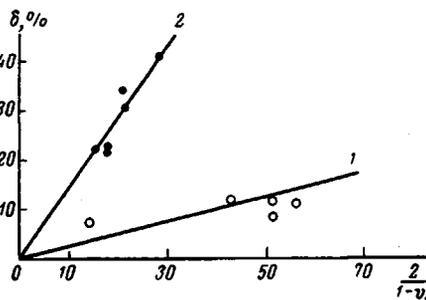


Рис. 5. Зависимость величины  $\delta = \frac{\alpha_s^3 - \alpha_s^3}{\alpha_s^3}$  от параметра совместимости  $2/(1 - v_s)$  родительских гомополимеров для сополимеров ПСВ-3 (1) и ПСМ (2)

\* При этом величина  $[\eta]_0$  для гомополимеров стирола и метилметакрилата была вычислена нами по формулам, предложенным в работах [20] и [21].

Таблица 4

Характеристическая вязкость сополимера ПСВ-3 в различных растворителях и параметры дальнего действия в клубках

Растворитель	Полистирол		Поливинил-пирролидон		Сополимер ПСВ-3 *										
	$[\eta]$ , $\delta_{1/2}$	$\alpha_A^3$	$[\eta]$ , $\delta_{1/2}$	$\alpha_B^3$	$[\eta]_0$ , $\delta_{1/2}$	$\alpha_C^3$	Z	$n_A^2 Z_{AA}$	$n_B^2 Z_{BB}$	$Z_{AB}$ по уравнению (5a)	$\Delta Z$ по уравнению (5b)	$\frac{1}{2}(Z_{AA} + Z_{BB})$	$\alpha_C^3$ по уравнению (16) и (21)	$\delta$ , %	$\frac{2}{1-\nu_s}$
Бензиловый спирт	0,40	1,04	0,83	3,19	0,68	2,41	2,50	<0,01	0,84	3,31	1,28	2,05	2,17	11,0	55,6
Хлороформ	0,85	2,20	0,62	2,38	0,69	2,38	2,40	0,56	0,41	2,88	0,94	1,92	2,19	8,5	51,3
Ацетилацетон	0,48	1,25	0,67	2,57	0,60	2,10	1,69	0,06	0,49	2,28	0,98	1,30	1,88	11,6	51,3
Ацетофенон	0,65	1,69	0,52	2,00	0,57	1,99	1,44	0,25	0,25	1,89	0,88	1,02	1,77	12,4	43,0
Диметилформамид	0,47	1,22	0,50	1,92	0,47	1,64	0,76	0,05	0,22	0,99	0,38	0,61	1,52	7,8	13,9
Метилэтиленкетон : изо-пропанол (9 : 1)	0,40	1,04	0,43	1,65	0,38	1,33	0,30	<0,01	0,13	0,33	0	0,32	1,33	0	—
$\theta$ -растворитель	0,39**	--	0,26***	--	0,29****	--	--	--	--	-0,05*****	--	0,11*****	1,1	--	--

\*  $K_A = 0,98$ ;  $K_B = 0,81$ .

\*\* Измерено в циклогексане, 34,5°.

\*\*\* Измерено в смеси метилэтиленкетон — изопропанол ( $v_1 = 0,96$ ), 25°.

\*\*\*\* Вычислено по формуле (13).

\*\*\*\*\* Экстраполяция к  $Z = 0$  (рис. 6).

Таблица 5

Характеристическая вязкость сополимера ПСМ в различных растворителях и параметры дальнего действия в клубках

Растворитель	Полистирол, $M = 2,9 \cdot 10^5$		Полиметил- метакрилат, $M = 3,3 \cdot 10^5$		Сополимер ПСМ*										
	$[\eta]$ , дЛ/г	$z_{\alpha A}$	$[\eta]$ , дЛ/г	$z_{\alpha B}$	$[\eta]_C$ , дЛ/г	$z_{\alpha C}$	Z	$n_A^2 z_{AA}$	$n_B^2 z_{BB}$	Z <sub>AB</sub> по уравне- нию (5а)	$\Delta Z$ по уравне- нию (5б)	$z_{AA}^2 + z_{BB}^2$	$z_{\alpha}$ по урав- нению (16) и (21)	$\phi$ , %	$\frac{z}{1-v_s}$
Диметиланилин	08,2	1,91	0,75	2,58	0,84	2,58	2,97	0,43	0,43	4,20	2,45	1,77	2,12	22,0	15,4
Бензол	08,7	2,04	0,83	2,87	0,93	2,83	3,76	0,53	0,57	5,31	3,08	2,25	2,33	21,5	18,0
Хлорбензол	08,8	2,08	0,85	2,94	0,96	2,91	4,03	0,57	0,60	5,72	3,35	2,39	2,37	23,0	18,0
Хлороформ	09,0	2,12	1,11	3,84	1,17	3,58	6,48	0,59	1,12	9,55	5,93	3,64	2,74	30,5	21,3
Диоксан	07,6	1,80	0,81	2,78	0,94	2,87	3,88	0,36	0,53	5,98	4,13	1,86	2,14	34,0	21,3
Тetraгидрофуран	08,1	1,91	0,70	2,42	0,94	2,90	3,97	0,44	0,37	5,33	4,73	1,61	2,06	41,0	38,4
n-Ксилол	07,4	1,75	0,19	0,65	0,72	2,20	1,93	0,32	-0,02	3,25	2,75	0,51	1,52	43,0	80,0
$\theta$ -растворитель	04,2**	—	0,29***	—	0,33****	—	—	—	—	—	—	-0,48*****	—	—	—

\*  $K_A = 1,17$ ;  $K_B = 0,69$ ;  $M = 2,5 \cdot 10^5$ ;  $n_A = 0,54$ .

\*\* Вычислено по соотношению из работы [20].

\*\*\* То же из работы [21].

\*\*\*\* Вычислено по формуле [13].

\*\*\*\*\* Экстраполяция к  $Z = 0$  (рис. 7).

$\sim \chi_{AB}$  \*. Выпадение точки для ПСМ в  $n$ -ксилоле обусловлено сильным различием параметров  $\chi_{sA}$  и  $\chi_{sB}$  (проявляющемся в противоположном знаке исключенного объема:  $\alpha_A > 0$ ,  $\alpha_B < 0$ ), тогда как теория, приводящая к соотношению (24), предполагает равенство параметров  $\chi_{sA}$  и  $\chi_{sB}$  [8] или весьма близкие их значения [6]. На рис. 5 не нанесена точка для ПСВ-3 в смешанном растворителе, ибо соотношение (24) относится к фазовому равновесию в тройных системах.

Из рис. 5 вытекает, что одно и то же значение параметра  $\chi_{AB}$  обуславливает для ПСМ сравнительно с ПСВ существенно большее приращение  $[\eta]$  по отношению к эквивалентному сополимеру.

Согласно соотношению (5) параметр  $Z$  для статистического сополимера содержит вклад гомоконтактов ( $Z_{AA}$ ,  $Z_{BB}$ ) и гетероконтактов ( $Z_{AB}$ ). Для выяснения характера зависимости между  $Z$  и  $Z_{AB}$  величина  $Z_{AB}$  по соотношению (5а) отложена на рис. 6 для ПСВ-3 как функция  $Z$ . Параметры  $Z$ ,  $Z_{AA}$  и  $Z_{BB}$  вычислены по экспериментальным значениям  $\alpha_c$ ,  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  (см. табл. 4) с помощью уравнения (21). Зависимость между величинами  $Z_{AB}$  и  $Z$  оказывается линейной. Такой характер зависимости между набуханием клубков сополимера и параметром гетероконтактов можно понять на основе анализа выражений (4)–(7). Величину  $Z$  определяют параметры взаимодействий  $\chi_{sA}$ ,  $\chi_{sB}$  и  $\chi_{AB}$ . Согласно (7) сумму  $(\chi_{sA} + \chi_{sB})$  можно выразить через  $\chi_{AB}$

$$\begin{aligned} (\chi_{sA} + \chi_{sB}) &= \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) - E_{sA} - E_{sB} + E_{ss} = \\ &= \chi_{AB} + (E_{ss} + E_{AB} - E_{sA} - E_{sB}) \end{aligned} \quad (25)$$

Таким образом, связь между  $Z$  и  $Z_{AB}$ , наряду с  $\chi_{AB}$ , обусловлена энергетическим балансом парных межмолекулярных взаимодействий в скобках правой части соотношения (25). Линейный характер зависимости  $Z$  от  $Z_{AB}$  (или от  $\chi_{AB}$ ) показывает, что в различных растворителях величина  $(E_{ss} + E_{AB} - E_{sA} - E_{sB})$  сохраняет приблизительно одно и то же значение. Это может быть понято в связи с обнаружением факта увеличения энергии взаимодействия полимерных сегментов в растворителях с большей энергией собственного межмолекулярного взаимодействия  $E_{ss}$  [22, 23]. Можно полагать, что с ростом величины  $E_{ss}$  возрастает и энергия смешанных взаимодействий ( $E_{AB}$ ,  $E_{sA}$ ,  $E_{sB}$ ) так, что величина  $(E_{ss} + E_{AB} - E_{sA} - E_{sB})$  меняется незначительно.

Вычисление  $Z_{AB}$  позволяет выделить в каждом из растворителей роль гетероконтактов в общем процессе набухания клубков сополимера. Построение графика  $Z_{AB} = f(Z)$  позволяет также найти экстраполяционное значение  $(Z_{AB})_{\alpha_c=1}$ , относящееся к поведению сополимера в  $\theta$ -растворителе ( $\alpha_c = 1$ ,  $Z = 0$ ). Согласно (5), при  $Z = 0$  имеем

$$(Z_{AB})_{\alpha_c=1} = - \frac{(n_A^2 Z_{AA} + n_B^2 Z_{BB})_{\alpha_c=1}}{2n_A n_B} \quad (26)$$

Экстраполяционное значение  $(Z_{AB})_{\alpha_c=1}$  (с противоположным знаком), представляющее баланс гомоконтактов в  $\theta$ -точке сополимера, можно получить и путем экстраполяции зависимости  $(n_A^2 Z_{AA} + n_B^2 Z_{BB}) = f(Z)$  к  $Z = 0$ . Такая экстраполяция выполнена для сополимеров ПСВ-3 и ПСМ на рис. 6 и 7. Как видно из рис. 6 и 7, величина  $(Z_{AB})_{\alpha_c=1}$  для ПСВ отрицательна, для ПСМ — положительна. Для последнего это согласуется с измерениями  $\alpha_c$  при разных температурах в циклогексаноле [13]. Весьма примечательно, что прямая 3 рис. 7 для ПСМ, построенная по измерениям  $\alpha_c$

\* Согласно теории фазового равновесия в полимерах [6, 8] полной совместимости двух полимеров ( $v_s = 0$ ) отвечает  $(N\chi_{AB}) = 2$ . Из рис. 5 видно, что перемещение начальной абсциссы графика на две единицы практически не сказывается на его ходе.

в различных растворителях (и проведенная по методу наименьшей суммы квадратов), при экстраполяции  $\alpha_c \rightarrow 1$  дает практически то же значение ( $n_A^2 Z_{AA} + n_B^2 Z_{BB}$ ), что и прямая 4, отвечающая изменению температуры в циклогексаноле (то же относится к экстраполяции величины  $1/2(Z_{AA} + Z_{BB})$  — см. ниже). Это обстоятельство, по нашему мнению, подтверждает правомерность предлагаемой в данной работе интерпретации измерений в растворах сополимеров. По данным работы [13]  $\theta$ -точка ПСМ в циклогексаноле ( $68,6^\circ$ ) лежит ниже  $\theta$ -точек для полистирола и полиметилметакрилата в том же растворителе ( $83,5$  и  $77,6^\circ$ ). Это означает, что

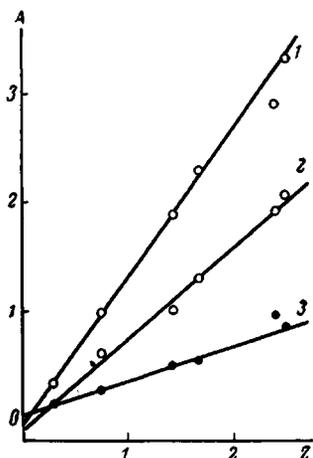


Рис. 6

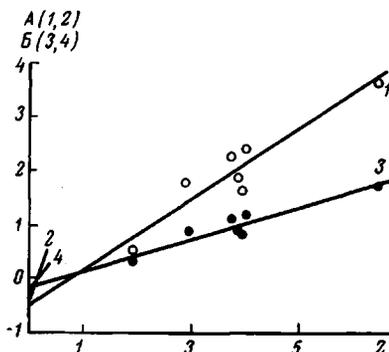


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость величин  $Z_{AB}$  (1),  $1/2(Z_{AA} + Z_{BB})$  (2) и  $(n_A^2 Z_{AA} + n_B^2 Z_{BB})$  (3) (A) от параметра Z для сополимера ПСВ-3 в разных растворителях

Рис. 7. Зависимость величины  $1/2(Z_{AA} + Z_{BB})$  (A) от параметра Z для сополимера ПСМ в разных растворителях (1) и в циклогексаноле при разных температурах (2) и величины  $(n_A^2 Z_{AA} + n_B^2 Z_{BB})$  (B) от Z для того же сополимера в разных растворителях (3) и в циклогексаноле при разных температурах (4) по данным работ [17] и [13]

при  $\alpha_c = 1$   $Z_{AA} < 0$  и  $Z_{BB} < 0$  ( $v_{AA} < 0$ ,  $v_{BB} < 0$ ). Соотношение (26) требует при этом для компенсации гомовзаимодействий в клубке  $(Z_{AB})_{\alpha_c=1} > 0$ , что и подтверждается рис. 7. Получение для ПСВ  $(Z_{AB})_{\alpha_c=1} < 0$  означает, что баланс гомовзаимодействий в  $\theta$ -точке этого сополимера положителен\*.

Экстраполяцией к  $\alpha_c = 1$  величины  $1/2(Z_{AA} + Z_{BB})$  можно найти также значение  $1/2(Z_{AA} + Z_{BB})_{\alpha_c=1}$ . Соответствующее построение зависимости  $1/2(Z_{AA} + Z_{BB}) = f(Z)$  выполнено на рис. 6 и 7. Графическое определение  $(n_A^2 Z_{AA} + n_B^2 Z_{BB})_{\alpha_c=1}$  и  $1/2(Z_{AA} + Z_{BB})_{\alpha_c=1}$  позволяет вычислить затем  $(Z_{AA})_{\alpha_c=1}$  и  $(Z_{BB})_{\alpha_c=1}$ . В данном случае для ПСВ  $(Z_{AA})_{\alpha_c=1} = -0,8$ ,  $(Z_{BB})_{\alpha_c=1} = -1,1$ ; для ПСМ  $(Z_{AA})_{\alpha_c=1} = -0,46$ ,  $(Z_{BB})_{\alpha_c=1} = -0,26$ . Таким образом, кроме тривиального, но маловероятного случая, когда  $(Z_{AA})_{\alpha_c=1} = (Z_{BB})_{\alpha_c=1} = (Z_{AB})_{\alpha_c=1} = 0$ ,  $\theta$ -точка сополимера осуществляется либо при одинаковом, либо при различном знаке  $(Z_{AA})_{\alpha_c=1}$  и  $(Z_{BB})_{\alpha_c=1}$ , причем во всех случаях должно быть выполнено условие (26). Разный знак величин  $(Z_{AA})_{\alpha_c=1}$  и  $(Z_{BB})_{\alpha_c=1}$  для сополимера ПСВ согласуется с тем фактом, что по нашим предварительным данным бензол является  $\theta$ -растворителем для ПСВ. Поскольку бензол хороший растворитель

\* Это должно найти подтверждение при измерениях вблизи  $\theta$ -точки, проходящей путем варьирования температуры растворителя. Работа в этом направлении ведется в нашей лаборатории.

для ПС и не растворяет ПВ, в нем должно быть  $Z_{AA} > 0$  и  $Z_{BB} < 0$ . Заметим также, что полученное путем экстраполяции для ПСВ значение  $(Z_{AA})_{\alpha_c=1} = 0,8$  удовлетворительно согласуется с  $Z_{AA}$  для ПСМ в бензоле (см. табл. 5). Последняя величина после коррекции на различие в молекулярном весе и гибкости цепи двух сополимеров дает  $Z_{AA} \approx 1,3$ .

Согласно соотношению (23) по величине  $\Delta Z$  можно для каждого растворителя вычислить параметр  $\chi_{AB}$  сополимера (см. табл. 4 и 5).

Значение  $\Delta Z$  в  $\theta$ -точке сополимера можно, согласно (22), получить как разность двух экстраполяционных величин

$$(\Delta Z)_{\alpha_c=1} = (Z_{AB})_{\alpha_c=1} - \frac{1}{2} (Z_{AA} + Z_{BB})_{\alpha_c=1} \quad (22a)$$

В хлороформе термодинамический параметр гетеродействий  $\chi_{AB}$  для ПСМ в 4,5 раза превышает ту же величину для сополимера ПСВ. В  $\theta$ -точке сополимеров отношение параметров  $(\chi_{AB})_{\alpha_c=1}$  для этих двух сополимеров близко к единице. Этот результат также находится в согласии с экспериментальным фактом сильной зависимости степени совместимости гомополимеров от природы растворителя [5]. Сопоставление параметров  $\chi_{AB}$  и величин  $\delta$  для сополимеров ПСВ и ПСМ позволяет сделать вывод о том, что в хороших растворителях дифильные свойства сильнее выражены для второго сополимера.

Получение для статистического сополимера в различных растворителях значений  $Z_{AB}$  и  $1/2(Z_{AA} + Z_{BB})$  имеет непосредственное отношение к вопросу о конформации макромолекул дифильных блок-полимеров. Известно, что ряд авторов настаивает на сегрегированной структуре таких макромолекул, предполагающей полное разделение блоков  $A$  и  $B$  в макромолекуле (см., например [2, 17, 24, 25]). Согласно расчету, проведенному в работе [13], параметр  $Z$  для клубкообразной молекулы блок-полимера при составе  $n_A = n_B = 0,5$  имеет величину

$$Z_{\text{бл}} = 0,347(Z_{AA} + Z_{BB}) + 0,306Z_{AB} \quad (27)$$

Используя величины  $Z_{AB}$  и  $1/2(Z_{AA} + Z_{BB})$ , полученные для статистического сополимера ПСМ в соответствующих растворителях (табл. 5), мы вычислили по соотношению (27) параметр  $Z_{\text{бл}}$  для блок-сополимера ПСМ ( $M = 6 \cdot 10^5$ ,  $W_A = 0,51$ ), характеристическая вязкость которого изучена в работе [17]. При этом, в соответствии с формулой (4), учитывали различие в молекулярном весе образцов статистического и блок-сополимера ПСМ. Вычислив по уравнению (21)  $\alpha_{\text{бл}}^3$  для блок-полимера, мы определили отклонение измеренных для него значений  $[\eta]$  от вычисленных, как

$$\delta = \frac{\alpha^3 - \alpha_{\text{бл}}^3}{\alpha_{\text{бл}}^3},$$

где  $\alpha^3 = [\eta] / [\eta]_0$ . Результат такого вычисления представлен в табл. 6. Во всех случаях вычисленная по (27) величина  $\alpha_{\text{бл}}^3$  оказалась больше из-

Таблица 6

Параметры дальнего действия в клубках блок-полимера ПСМ

Растворитель	$\alpha_c^3$	$0,342(Z_{AA} + Z_{BB})$	$0,306 Z_{AB}$	$Z_{\text{бл}}$ по уравнению (27)	$\alpha_{\text{бл}}^3$	$\delta, \%$	$\frac{2}{1-v_s}$
Бензол	3,00	2,43	2,52	4,95	3,21	-6,5	18,0
Хлороформ	3,51	3,93	4,54	8,47	4,02	-12,7	21,3
Диоксан	2,77	2,01	2,84	4,85	3,15	-12,0	21,3
Тетрагидрофуран	2,69	1,74	3,01	4,75	3,10	-13,2	38,4
n-Ксилол	1,57	0,55	1,54	2,09	2,25	-30,0	80,0

меренной  $\alpha^3$ , так что  $\delta$  отрицательна и составляет от  $-6$  до  $-30\%$ . Это показывает, что вычисление по формуле (27) переоценивает вклад гетероконтактов в объемные эффекты в клубках блок-полимера ПСМ. Можно рассчитать, что для совпадения  $\alpha_{\text{бл}}$  с  $\alpha$  необходимо исключить от 40 до 60% гетероконтактов, а в *n*-ксилоле — 90%. Сопоставление с величиной  $2/(1 - v_s)$ , характеризующей степень совместимости гомополимеров-компонентов, показывает (см. табл. 6), что величина  $\delta$  для блок-полимера ПСМ возрастает по абсолютной величине с уменьшением степени совместимости гомополимеров. Проведенный анализ позволяет сделать вывод о том, что клубки дифильного блок-полимера ПСМ в растворе имеют частично сегрегированную структуру, переходящую в практически полностью сегрегированную в том растворителе, где гомополимеры-компоненты наименее совместимы (*n*-ксилол).

### Выводы

1. Изучены светорассеяние и вязкость растворов статистических сополимеров стирола с винилпирролидоном (различного состава) и соответствующих гомополимеров в зависимости от состава смешанного растворителя метилэтилкетон — изопропиловый спирт, а также в ряде однокомпонентных растворителей. Для гомополимеров определена степень совместимости в тех же растворителях.

2. Установлен характер растворимости указанных сополимеров во всей области составов смешанного растворителя и соотношение между параметрами  $\chi_{ij}$ , характеризующими взаимодействие компонентов сополимера и растворителя.

3. При определенных составах смешанного растворителя молекулы сополимера образуют ассоциаты. Полученные данные позволяют сделать заключения о структуре этих ассоциатов.

4. По измерениям в однокомпонентных растворителях вычислены статистические параметры  $Z$ , характеризующие эффекты дальнего действия в клубках сополимеров. Эти эффекты можно экспериментально разделить на часть, относящуюся к гетероконтактам в клубке ( $Z_{AB}$ ), и относящуюся к гомоконтактам ( $Z_{AA} + Z_{BB}$ ). Экстраполяцией получены значения этих параметров в  $\theta$ -точке сополимера. Зависимость  $Z_{AB}$  и ( $Z_{AA} + Z_{BB}$ ) от величины  $Z$  оказывается для статистического сополимера линейной.

5. Отклонение  $[\eta]$  от той же величины для эквивалентного сополимера (для которого  $\chi_{AB} = 0$ ) прямо пропорционально показателю  $2/(1 - v_s)$  совместимости гомополимеров в данном растворителе.

6. Применение аналогичного метода анализа к данным для статистического и блок-сополимера стирола с метилметакрилатом позволяет сделать вывод о том, что клубки дифильного блок-полимера имеют частично сегрегированную структуру, выраженность которой зависит от степени совместимости гомополимеров в данном растворителе.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 VII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Dondos, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 62, 1023, 1965.
2. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, Europ. Polymer J. 3, 657, 1967.
3. С. В. Береза, С. Р. Рафиков, Е. А. Бектуров, Р. Е. Легкунец, Высокомолек. соед., А10, 2536, 1968.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, изд-во «Наука», 1964.
5. R. J. Kern, J. Polymer Sci., 21, 19, 1956.
6. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
7. A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 27, 1002, 1957.
8. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N.Y., 1953.
9. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.

10. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 14, 164, 1946.
11. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Chem. Phys., 21, 1716, 1953.
12. W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 15, 595, 1955.
13. D. Froelich, H. Benoit, Makromolek. Chem., 92, 240, 1966.
14. W. H. Stockmayer, L. D. Moore, M. Fixman, B. N. Epstein, J. Polymer Sci., 16, 517, 1955.
15. A. R. Shultz, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 15, 231, 1955.
16. Polymer Handbook, ed J. Brandrup, E. H. Immergut, N. Y., L. S. Intersc. Publicity, 1966.
17. A. Dondos, D. Froelich, P. Rempp, H. Benoit, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 64, 1012, 1967.
18. P. J. Flory, S. Fisk, J. Chem. Phys., 44, 2243, 1966.
19. G. C. Berry, J. Chem. Phys., 44, 4550, 1966.
20. T. Homma, K. Kawahara, H. Jujita, M. Ueda, Makromolek. Chem., 67, 132, 1963.
21. H. Inagabi, S. Kawai, Makromolek. Chem., 79, 42, 1964.
22. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров. Высокомолек. соед., 8, 1051, 1966.
23. V. E. Eskin, A. E. Nesterov, J. Polymer Sci., C16, 1019, 1967.
24. S. Krause, J. Phys. Chem., 68, 1946, 1964.
25. M. Brendle, R. Koepffel, A. Banderet, J. Polymer Sci., C22, 349, 1968.

---

## BEHAVIOR OF DIPHYLIC COPOLYMERS IN SOLUTION

*V. E. Eskin, O. Z. Korotkina*

### Summary

Light scattering and viscosity of random copolymers of styrene (A) with vinylpyrrolidone (B) and corresponding homopolymers have been studied in dependence on composition of the mixed solvent (methyleneethylketon-isopropanol), and also in some unicomponent solvents. Compatibility of the homopolymers in the solvents has been also determined. Thermodynamic diagram of the copolymer behavior in the solvents and relations between parameters  $\chi_{ij}$  characterizing interaction of copolymer components with a solvent have been found. Associations at certain composition of the mixed solvent have been detected and their nature is discussed. By extrapolation to the  $\theta$ -conditions contribution of heterocontacts ( $Z_{AB}$ ) and homocontacts ( $Z_{AA} + Z_{BB}$ ) in the  $\theta$ -point of the copolymer has been estimated. Deviation of  $[\eta]$  from the value for the «equivalent» copolymer ( $X_{AB} = 0$ ) is proportional to the compatibility index  $\frac{2}{1-\nu_s}$  of the homopolymers in the solvent. Similar method of analysis has been applied to random and block-copolymers of styrene with methylmethacrylate. Inference about partly segregated structure of the coils of diphylic block-copolymer increasing with growth of incompatibility of the homopolymers in the solvent has been done.

---