

Рис. 2. Осажденный ацетоном ППБА из диметилацетамидного раствора

Комплекс полученных данных свидетельствует о том, что полимеры аналогично низкомолекулярным веществам могут образовывать лиотропные мезоморфные системы.

Способность полимера существовать в жидкокристаллическом состоянии является, очевидно, весьма выгодной с точки зрения формования волокон. Действительно, волокна, полученные из анизотропных растворов ППБА, имеют существенно более высокие показатели по прочности (120 гс/текс), чем волокна, сформованные из обычных изотропных растворов (30 гс/текс). Исследования растворов жесткоцепных полимеров, в частности ППБА, обладающих анизотропными свойствами, продолжаются.

*В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина,
М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян*

Поступило в редакцию
22 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепях молекулах.
Изд-во АН СССР, 1963, гл. 2.

УДК 541.64:539.107

СПЕЦИФИКА КОНФОРМАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА КЛУБОК — ГЛОБУЛА В ПОЛИГЕКСИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Глубокоуважаемый редактор!

Исследование специфики глобулярной конформации весьма полезно при исследовании молекулярной организации полимеров.

Нами были изучены возможности конформационных переходов полигексилметакрилата (ПГМА) молекулярного веса $4,7 \cdot 10^6$, растворенного в *n*-пропиловом спирте, в зависимости от температуры при разных концентрациях раствора методами светорассеяния и критической опалесценции. Измерения проводили на фотометре СРГ-21 в интервале углов от 30 до 150°. Данные, полученные при исследовании растворов ПГМА с концентрацией, равной критической концентрации смешения полимер — растворитель ($c_k = 2,58\%$ при 18,75°), анализировали согласно теории Дебая [1]. На рис. 1 представлена зависимость параметра

$$S = \frac{l^2 8\pi^2}{3\lambda^2} T_k + \frac{R^2 16\pi^2}{3\lambda^2} \Delta T$$

от ΔT . Радиус инерции, рассчитанный из наклона кривой (рис. 1), равен 160 Å. Таким образом, вблизи критической температуры смешения наблюдается конформационный переход клубок — глобула, о чем свидетельствует излом кривой на рис. 1, и образующаяся гло-

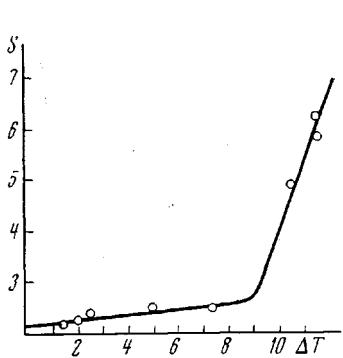


Рис. 1. Зависимость параметра S от ΔT

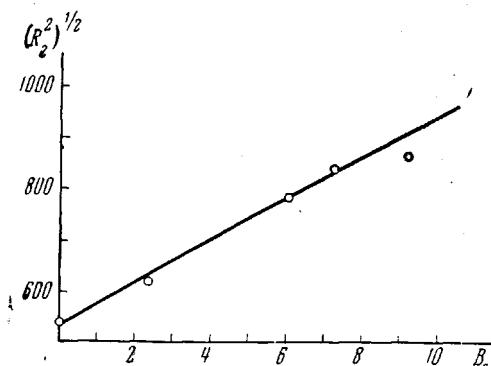


Рис. 2. Зависимость радиуса инерции от второго вириального коэффициента B_2

булярная конформация устойчива в интервале температур на 10° выше критической. Аналогичное явление наблюдалось ранее для других полимеров [2, 3] и предполагалось, что при концентрации менее критической происходит также конформационный переход клубок — глобула [4].

Однако нами при изучении светорассеяния в области разбавленных растворов было показано, что второй вириальный коэффициент и размеры макромолекулы монотонно уменьшаются с понижением температуры, причем зависимость радиуса инерции от второго вириального коэффициента линейна во всей исследованной области температур ($50 - 18^\circ$) (рис. 2), что свидетельствует об отсутствии конформационного перехода в области разбавленных растворов.

Таким образом, конформационный переход клубок — глобула происходит при концентрации и температуре раствора, близких к критическим, но не наблюдается в разбавленных растворах. Этот эффект, по-видимому, можно объяснить, если принять во внимание, что переход клубок — глобула представляет собой агрегацию макромолекул «самих на себя» и должен приводить к образованию поверхности раздела между полимерной фазой и растворителем. В области разбавленных растворов (вдали от критической точки) уменьшение свободной энергии, происходящее при разделении фаз, не компенсирует положительного вклада поверхностной энергии. В критической области поверхностное натяжение близко к 0 и практически не вносит вклада в изменение свободной энергии, что и обусловливает переход клубок — глобула.

B. A. Касаин, Н. А. Платэ, А. Б. Зезин, В. П. Сараева

Поступило в редакцию
22 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, J. Chem. Phys., 31, 680, 1959.
2. B. E. Эскин, Успехи физ. н., 82, 649, 1964.
3. B. E. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., A11, 362, 1969.
4. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Высокомолек. соед., A13, 493, 1971.