

УДК 541.64 : 532.77 : 539.199

**О РАЗМЕРАХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО КЛУБКА
ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ
В УМЕРЕННО-КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ**

*Дадали А. А., Кузуб Л. И., Богданова Л. М.,
В. И. Иржак*

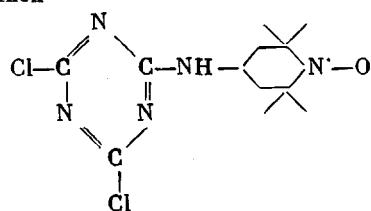
Методами спиновых меток, вискозиметрии и золь-анализа показано, что объем клубка поливинилбутираля уменьшается при увеличении концентрации полимера в растворе.

Вопрос о конформации макромолекулярного клубка в концентрированных системах нельзя считать решенным, несмотря на имеющиеся экспериментальные [1, 2] и теоретические [3–7] работы, в которых утверждается, что клубок принимает θ -размеры. Во-первых, имеются работы [8–13], экспериментальные результаты которых нельзя понять без предположения о сильном сжатии клубка по сравнению с θ -размерами; все теоретические расчеты [3–7] построены на теории возмущений, т. е. предполагают слабое взаимодействие сегментов клубка между собой и слабое отклонение конформации цепи от гауссовой. Наконец, попытки смоделировать поведение макромолекулярной цепи в концентрированной системе методом Монте-Карло [14, 15] не привели к однозначному выводу.

Для решения вопроса о надежности различных методов оценки размера клубка в концентрированных системах были сопоставлены данные по вязкости растворов поливинилбутираля (ПВБ), по спшиванию его в растворе дизоцианатом с прямым изменением размеров клубка методом спиновых меток [13, 16].

ПВБ содержал по данным химического анализа 23 мол.% звеньев ПВС. Молекуларную массу M_w и полидисперсность определяли методом светорассеяния на приборе ФПС-2 при длине волны $\lambda=546 \text{ нм}$ в абсолютном этиловом спирте; $M_w=5 \cdot 10^5$; $M_w/M_n \approx 3$. Оценку второго вириального коэффициента A_2 растворов ПВБ в этиловом спирте производили методом светорассеяния при 9 и 50° ; $A_2 \approx -1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{мл}/\text{с}^2$.

Спин-меченный ПВБ получали следующим образом. 0,4 г ПВБ растворяли в 30 мл диоксана, тщательно высушеннего над калий-натриевым сплавом, затем добавляли раствор этилата натрия в спирте (25 мл с концентрацией 0,8 моль/л). Смесь нагревали в течение 1 часа, затем отгоняли спирт при 40° гор . В охлажденный остаток приливали 5 мл диоксана, содержащего 0,036 г N-оксильного радикала с цианурхлоридной функциональной группой



Полученный таким образом меченный полимер высаживали в воду, дважды пересаждали, сушили, промывали в аппарате Сокслета серным эфиром. Содержание спиновых меток в ПВБ определяли с помощью референского образца радикала 2,2,6,6-

тетраметилоксипиридин-1-оксила (ТМОПО) на спектрометре ЭПР-2. Концентрация радикала в полимере $-1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г, т. е. приблизительно 1 метка на 80 звеньев цепи ПВБ.

Локальную концентрацию меток определяли методом, предложенным в работе [16]. Для этого снимали калибровочную кривую – зависимость величины параметра диполь-дипольного взаимодействия d_1/d (отношение интенсивности крайних компонент спектра ЭПР к интенсивности центральной) от концентрации свободного радикала (ТМОПО) в спиртовом растворе ПВБ при 77° К. Поскольку присоединенный к цепи радикал имеет в качестве микроокружения звенья полимерной цепи, а неприсоединенный радикал может избирательно сольватироваться молекулами растворителя, калибровочную кривую снимали для концентраций полимера в растворе этилового спирта, равных 1,7; 3,4; 5,1; 6,8%, и в сухом полимере в интервале концентраций

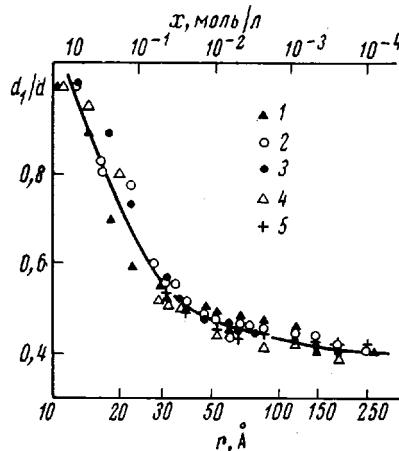


Рис. 1. Калибровочная зависимость параметра d_1/d от концентрации свободного радикала x в спиртовом растворе ПВБ при концентрации полимера 1,7 (1); 3,4 (2); 5,1 (3); 6,8 (4) и 100% (5)

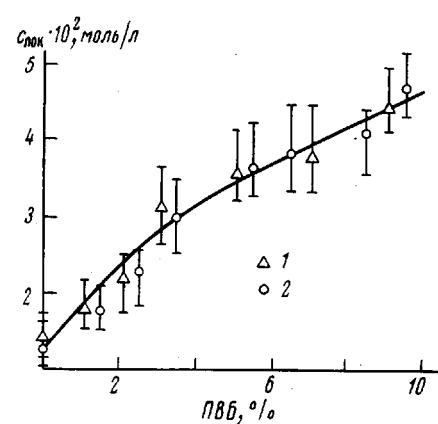


Рис. 2. Зависимость локальной концентрации спиновых меток от концентрации полимеров; концентрация меченого полимера – 0,1 (1) и 0,5 г/дл ПВБ * (2)

радикала $3,9-1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что соответствует средним расстояниям между радикалами $10-120$ Å. Для равномерного распределения свободного радикала в сухом полимере вначале готовили спиртовой раствор радикала, в котором растворяли полимер, а затем спирт откачивали на вакуумной установке.

О неравномерности распределения радикала в спин-меченом полимере можно судить по более высокому значению параметра d_1/d по сравнению с его величиной для системы с заранее известным равномерным распределением радикала, а локальная концентрация радикала находится по оси абсцисс калибровочной зависимости.

Из рис. 1 видно, что величина параметра d_1/d не зависит от концентрации ПВБ, и в рамках разброса все точки укладываются на одну универсальную кривую. Оценка концентраций $10^{-1}-10^{-2}$ моль/л, т. е. расстояний между радикалами 25–50 Å по этой кривой представляется вполне надежной.

Для наилучшего смешения меченого ПВБ с немеченым смесь выдерживали при 65° в течение 70–90 час. до получения воспроизводимых значений параметра d_1/d , измерения которого проводили на спектрометрах ЭПР-2 и ИОХ-3*.

Все результаты получены при двух значениях мощности СВЧ-поля – 0,1 и 0,2 гс.ед. При этом не наблюдалось заметной разницы, т. е. мощность СВЧ-поля далека от насыщающей.

Вязкость концентрированных растворов ПВБ в этиловом спирте измеряли на вискозиметре Хепплера при 60°.

Сшивание ПВБ 4,4-дифенилметандиизоцианатом проводили в растворах диоксана и пиридина по методике [9], расчет вероятности циклизации по методике [17].

На рис. 2 представлена зависимость локальной концентрации радикала от общей концентрации полимера в растворе. Для обеих концентраций меченого полимера (0,1 и 0,5 г/дл) получаются близкие значения параметра d_1/d , что свидетельствует о том, что по меченому полимеру в обоих случаях раствор является разбавленным. Вместе с тем при увели-

* Авторы благодарны А. А. Жарову за помощь в работе на приборе ИОХ-3.

чении общей концентрации полимера до 10% локальная концентрация радикала возрастает приблизительно в 3 раза.

Поскольку средняя длина последовательности между метками велика, и вероятность того, что метки находятся вблизи друг от друга по цепи, мала, локальная концентрация прямо отражает величину объема клубка.

Связь между объемом клубка и локальной концентрацией спиновых меток показывает рис. 3. Под действием воды, которая является осадителем для ПВБ, происходит увеличение локальной концентрации меток, причем концентрация полимера в системе мала ($0,1 \text{ г/дл}$), поэтому наблюдается сжатие клубков, а не их агрегация.

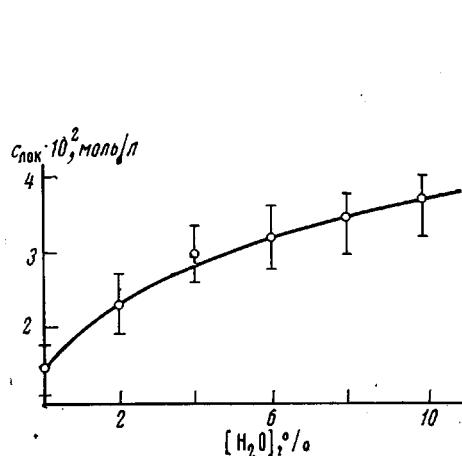


Рис. 3

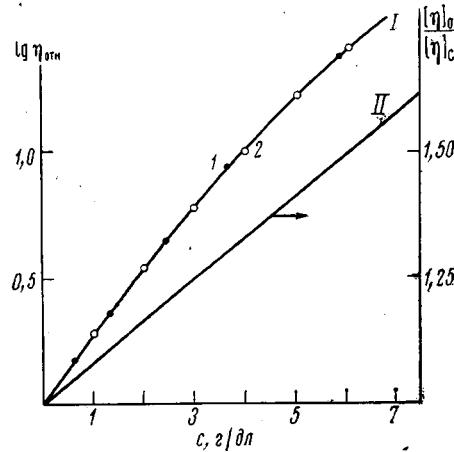


Рис. 4

Рис. 3. Изменение локальной концентрации спиновых меток 0,1%-ного раствора меченого ПВБ от концентрации воды

Рис. 4. Концентрационная зависимость вязкости ПВБ в спирте:

I — экспериментальная кривая, II — изменение производной логарифма вязкости по концентрации в обратных координатах; 1 — экспериментальные точки; 2 — рассчитанные по зависимости II

Таким образом, можно считать, что с помощью спиновых меток удалось оценить сжатие полимерного клубка при концентрировании раствора. Тенденция к сжатию в том же концентрационном интервале была показана для ПС [18] методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей на иодных метках.

В работе [19] в качестве метода оценки конформации цепи в концентрированных растворах было предложено изучение концентрационной зависимости вязкости, при этом за меру объема клубка была взята производная логарифма вязкости по концентрации.

На рис. 4 приведена зависимость вязкости ПВБ в растворе этилового спирта от концентрации полимера при 60° в полулогарифмических координатах. Видно, что производная к кривой — падающая. Количественную оценку изменения производной можно произвести на основе обобщенного уравнения вязкости [19], которое дает зависимость размеров клубка от концентрации в виде

$$[\eta]_c = \frac{[\eta]_k}{1 + \gamma [\eta]_k c},$$

где γ — константа, равная 0,125, $[\eta]_c$, $[\eta]_k$ — мера объема клубка при концентрации c и критических условиях. В данном случае $[\eta]_k \approx [\eta]_0$, где $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость полимера.

На рис. 4 (прямая I) изображена зависимость относительного сжатия клубка согласно этому уравнению и показаны рассчитанные на основе

его значения вязкости. Видно хорошее совпадение эксперимента и расчета. Следовательно, о сжатии клубка можно судить на основе приведенного уравнения, согласно которому при увеличении концентрации до 10% объем клубка должен уменьшиться почти вдвое. Эта цифра в рамках точности эксперимента вполне согласуется с результатом, полученным методом спиновых меток.

Третий метод, позволяющий оценить изменение размеров клубка при концентрировании раствора — сшивание полимерной цепи [9], фиксирующее конформацию цепи, а анализ золь-фракции позволяет судить об относительных изменениях конформации в исходном растворе. В работе [9] показано, что при увеличении концентрации раствора ПВБ в диоксане от

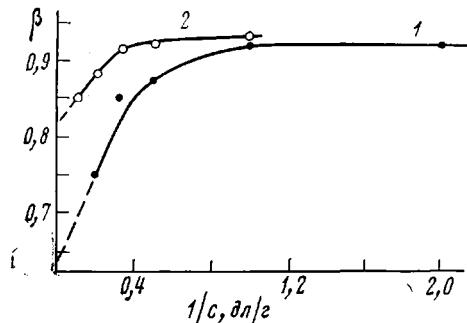


Рис. 5. Зависимость вероятности циклизации β при сшивании ПВБ дизоцианатами от концентрации полимера в растворах диоксана (1) и пиридина (2)

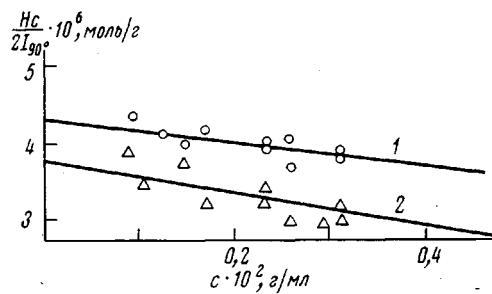


Рис. 6. Зависимость величины $Hc/2I_{90}^*$ от концентрации ПВБ в спирте при 9 (1) и 51,4° (2)

0,5 до 5% характеристическая вязкость золь-фракции падает от 1 до 0,3 дL/g без существенного изменения ее молекулярной массы. Такое падение вдвое превышает значение, полученное предыдущими двумя методами. Возможно, это связано с тем, что на эффект сжатия полимерной цепи накладывается эффект отбора конформаций. Поскольку при увеличении концентрации раствора выход золь-фракции падает, происходит отбор более развернутых конформаций в гель-фракцию, причем с повышением концентрации в гель переходят все менее развернутые цепи. Таким образом, золь-фракция обогащается менее развернутыми цепями, и средний размер цепи должен был бы уменьшаться даже без эффекта сжатия.

Вероятность циклизации, вычисленная по выходу золь-фракции при сшивании ПВБ дизоцианатами [17], является мерой локальной концентрации сегментов, принадлежащих одному и тому же клубку, и, как обычно, должна быть обратно пропорциональна концентрации полимера. Рис. 5 показывает эту зависимость в растворах пиридина и диоксана, поскольку в спирте реакцию с дизоцианатами проводить нельзя. Но исследование вязкости разбавленных растворов показало, что пиридин является более хорошим, а диоксан более плохим растворителем, чем спирт, так что результаты в спирте должны быть промежуточными. Из рис. 5 видно, что в области умеренных концентраций вероятность циклизации обратно пропорциональна концентрации, однако предельное значение этой величины существенно отлично от нуля. Согласно оценкам, проведенным Готлибом [20], локальная концентрация в θ-клубке может достигать величины 15–25%, что все-таки существенно ниже значений, полученных для предельной вероятности циклизации. Следовательно, можно ожидать, что в концентрированном растворе макромолекула ПВБ может свернуться до размеров, меньших θ .

Действительно, уже при увеличении концентрации до 10% макромолекула сжимается в 2–3 раза по сравнению с размерами в разбавленном

растворе. В разбавленном растворе в спирте, как показывают данные по светорассеянию (рис. 6), ее размеры не слишком отличаются от невозмущенных, поскольку величина A_2 отрицательна.

Таким образом, исследование поведения макромолекулярного клубка в умеренно-концентрированном растворе различными методами дало согласующиеся друг с другом результаты, что позволяет полагать доказанным сжатие макромолекулы ПВБ при концентрировании раствора до размеров, меньших, чем в θ -условиях.

Авторы благодарны Т. М. Бирштейн и Ю. Я. Готлибу за участие в обсуждении результатов работы.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
30 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Benoit, D. Decker*, Nature, 245, 13, 1975.
2. *J. P. Cotton, H. Benoit*, Macromolecules, 7, 864, 1974.
3. *W. K. Krigbaum*, J. Polymer Sci., 26, 222, 1957.
4. *Ю. Е. Эйзнер*, Высокомолек. соед., 3, 748, 1961.
5. *H. Yamakawa*, J. Chem. Phys., 34, 1360, 1961.
6. *H. Yamakawa*, J. Chem. Phys., 43, 1334, 1965.
7. *M. Fixman*, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3524, 1964.
8. *B. Vollmert, H. Stutz*, Angew. Makromolek. Chemie, 20, 71, 1971.
9. *Л. И. Кузуб, В. И. Иржак, Л. М. Богданова, Н. С. Ениколопян*, Высокомолек. соед., B16, 431, 1974.
10. *S. H. Maron, N. Nakajima, J. M. Kriger*, J. Polymer Sci., 37, 1, 1959.
11. *С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., A13, 1154, 1973.
12. *В. И. Иржак, Л. И. Кузуб*, Механика полимеров, 1975, № 6, 1131.
13. *Ю. Б. Гребенщиков, В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, П. П. Куц, Н. С. Ениколопян*, Докл. АН СССР, 210, 1124, 1973.
14. *J. Curro*, J. Chem. Phys., 61, 1203, 1974.
15. *E. DeVos, A. Bellemans*, Macromolecules, 7, 812, 1974.
16. *А. И. Кокорин, К. И. Замараев, Г. Д. Григорян, В. П. Иванов, Э. Г. Розанцев*, Биофизика, 17, 34, 1972.
17. *В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян*, Докл. АН СССР, 201, 1382, 1972.
18. *H. Hayashi, F. Hamada, A. Nakajima*, Macromolecules, 7, 959, 1974.
19. *В. И. Иржак*, IX симпозиум по реологии, Ярославль, 1976.
20. *Ю. Я. Готлиб*, Материалы III Всесоюзного совещания по релаксационным явлениям в полимерах, Ереван, 1975.