

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2163.
2. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980.
3. Козлов П. В., Жбанков Р. Г. В кн.: I Всес. конф. по химии и физике целлюлозы. Рига: Зиннатне, 1975, т. 2, с. 17.
4. Кузенок Л. И., Славецкая П. А., Кленкова Н. И. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, № 2, с. 475.
5. Волкова Л. А., Григорьев А. И., Андреева Н. А., Подольский А. Ф., Орлова Н. Г., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1393.
6. Stein R. S., Wilson P. R. J. Appl. Phys., 1962, v. 33, № 6, p. 1914.
7. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974, т. 2, с. 140.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
26.V.1981

УДК 541.64:539.199:535.32

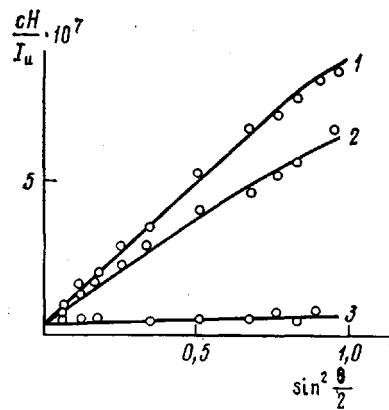
НАБЛЮДЕНИЕ ПЕРЕХОДА КЛУБОК — ГЛОБУЛА В СИСТЕМЕ ПОЛИАКРИЛАМИД — ВОДА — АЦЕТОН МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Барановская И. А., Кленин С. И., Молотков В. А.

Конформация полимерной цепи в растворе является предметом изучения уже несколько десятилетий. Хорошо известно, что в термодинамических хороших растворителях полимерная молекула представляет собой набухший клубок, причем полимерное вещество составляет 2—0,2% от общего объема клубка. При понижении температуры ниже θ -точки или при ухудшении термодинамического качества растворителя путем добавления осадителя макромолекула переходит в коллапсованное состояние (скимается в глобулу). Теоретически было показано [1—4], что переход клубок — глобула происходит кооперативно по типу фазового перехода (например, работа [4]). Однако наблюдать это явление экспериментально до недавнего времени не удавалось, поскольку одновременно с переходом клубок — глобула (внутrimолекулярный коллапс) начинается межмолекулярная агрегация, не позволяющая вести наблюдение за поведением индивидуальных макромолекул в растворе. Тем не менее в самое последнее время благодаря развитию техники экспериментов по рассеянию света стало возможным изучение растворов в области концентраций ~ 10 мкг/мл ($1 \cdot 10^{-8}$ кг/м³). При столь малых концентрациях полимера расстояния между макромолекулами становятся много больше их средних размеров, что позволяет в ряде случаев избежать межмолекулярной агрегации. Танака с сотрудниками экспериментально наблюдали переход клубок — глобула в системе поликарбамид (ПАА) — вода — ацетон [5] и в системе ПС — циклогексан [6], применяя технику фотонной спектроскопии. В этих работах определяли гидродинамический радиус макромолекулы R_d и наблюдали его уменьшение в 2,5—2,7 раза. Однако при определении гидродинамического радиуса макромолекулы (по измеренному коэффициенту диффузии) вводится ряд допущений о характере ее движения. В связи с этим значительный интерес представляет непосредственное определение радиуса инерции макромолекулы $(\bar{R}^2)^{1/2}$ по угловой зависимости интенсивности рассеянного света. В работе [5] отмечали отличие гидродинамического радиуса R_d от радиуса инерции $(\bar{R}^2)^{1/2}$ практически вдвое.

В данной работе методом рассеяния света (с использованием фотогониодиффузометра Sofica) по методике [7] исследовали ПАА в системе вода (растворитель) – ацетон (осадитель) в зависимости от объемной доли γ ацетона в смеси. Объектом исследования служил высокомолекулярный разветвленный ПАА ($M_w = (30 \pm 5) \cdot 10^6$, $[\eta]$ в воде $17,7$ дL/g). Концентрация полимера в растворе составляла $2 \cdot 10^{-8}$ – $4 \cdot 10^{-8}$ кг/м³. Величина γ изменялась от 0,175 до 0,351. Растворы готовили растворяя ПАА в воде в течение 3 сут, затем медленно при слабом перемешивании добавляли ацетон, доводя состав растворителя до соответствующего значения γ . Растворы в смешанном растворителе перед измерением светорассеяния центрифугировали в течение 1,5 ч при 15 000 g. Следует отметить, что степень очистки растворов центрифугированием в смеси вода – ацетон всегда превосходила очистку чистой воды или чистого ацетона.

На рисунке представлены графики угловой зависимости величины cH/I_u (I_u – избыточная интенсивность рассеянного света, H – оптическая постоянная, c – концентрация раствора и θ – угол рассеяния) для $\gamma=0,175$ (кривая 1), 0,210 (кривая 2) и 0,351 (кривая 3).



Угловая зависимость обратной интенсивности рассеяния ПАА при содержании ацетона $\gamma = 0,175$ (1), 0,210 (2), 0,351 (3)

$= 16\pi^2 R^2 / \lambda^2 \cdot \sin^2 \theta / 2$ функции рассеяния $P_{\nu}^{-1}(\theta)$ весьма велика, и мы имеем дело с асимптотической ветвью кривой [7]. В этом случае (поскольку отсутствуют количественные данные о полидисперсности и разветвленности исследуемого образца полимера) для оценки значений $(\bar{R}^2)^{1/2}$ следует ввести поправку на отношение асимптотического наклона к начальному ($S_{\infty}/S_0 = 3/2$). Нами получены следующие значения: $R_1 = 24 \cdot 10^{-8}$ м при $\gamma_1 = 0,175$, $R_2 = 21 \cdot 10^{-8}$ м при $\gamma_2 = 0,210$ и $R_3 = 3,610^{-8}$ м при $\gamma_3 = 0,351$.

Поджатие клубка при переходе от γ_1 к γ_2 $R_1/R_2 = 1,14$, т. е. составляет всего 15% и лежит в пределах погрешности эксперимента. Отношение $R_1/R_3 = 6,8$, что соответствует изменению объема клубка в ~300 раз. Легко рассчитать плотность глобулы по измеренным значениям M_w и радиуса инерции R_s . Эта плотность составляет $\rho = 0,3 \cdot 10^3$ кг/м³. Видно, что глобула «сырая», т. е. содержит еще достаточное количество иммобилизованного растворителя.

Наблюдаемый процесс изменения $(\bar{R}^2)^{1/2}$ обратим, так как при удалении осадителя макромолекула возвращается к прежним размерам.

Таким образом, изменение объема клубка макромолекулы ПАА в ~300 раз при сохранении ММ свидетельствует о том, что переход набухшего клубка в глобулу обратим.

Авторы благодарят В. Е. Эскина за обсуждение результатов и ряд полезных советов.

Все кривые экстраполируются при $\theta \rightarrow 0$ в пределах погрешности в одну точку, отвечающую $M_w = 30 \cdot 10^6$, что свидетельствует об отсутствии в растворе ассоциативных явлений. Это весьма существенное обстоятельство показывает, что раствор во всей наблюдаемой нами области составов растворителя γ остается макромолекулярным.

Из наклона зависимостей cH/I_u от $\sin^2 \theta / 2$ определяют радиус инерции макро-

$$\text{ромолекул по формуле } (\bar{R}^2)^{1/2} = \frac{\sqrt{3}\lambda}{4\pi} \left(\frac{S_0}{A_0} \right)^{1/2}$$

где λ – длина волны света в среде, S_0 – начальный наклон, а A_0 – начальная ордината. Следует, однако, иметь в виду, что при столь больших наклонах кривых (при $\gamma = 0,175$ и 0,210) величина аргумента $x =$

$= 16\pi^2 R^2 / \lambda^2 \cdot \sin^2 \theta / 2$ функции рассеяния $P_{\nu}^{-1}(\theta)$ весьма велика, и мы имеем дело с асимптотической ветвью кривой [7]. В этом случае (поскольку отсутствуют количественные данные о полидисперсности и разветвленности исследуемого образца полимера) для оценки значений $(\bar{R}^2)^{1/2}$ следует ввести поправку на отношение асимптотического наклона к начальному ($S_{\infty}/S_0 = 3/2$). Нами получены следующие значения: $R_1 = 24 \cdot 10^{-8}$ м при $\gamma_1 = 0,175$, $R_2 = 21 \cdot 10^{-8}$ м при $\gamma_2 = 0,210$ и $R_3 = 3,610^{-8}$ м при $\gamma_3 = 0,351$.

Поджатие клубка при переходе от γ_1 к γ_2 $R_1/R_2 = 1,14$, т. е. составляет всего 15% и лежит в пределах погрешности эксперимента. Отношение $R_1/R_3 = 6,8$, что соответствует изменению объема клубка в ~300 раз. Легко рассчитать плотность глобулы по измеренным значениям M_w и радиуса инерции R_s . Эта плотность составляет $\rho = 0,3 \cdot 10^3$ кг/м³. Видно, что глобула «сырая», т. е. содержит еще достаточное количество иммобилизованного растворителя.

Наблюдаемый процесс изменения $(\bar{R}^2)^{1/2}$ обратим, так как при удалении осадителя макромолекула возвращается к прежним размерам.

Таким образом, изменение объема клубка макромолекулы ПАА в ~300 раз при сохранении ММ свидетельствует о том, что переход набухшего клубка в глобулу обратим.

Авторы благодарят В. Е. Эскина за обсуждение результатов и ряд полезных советов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. T. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press. Ithaca, 1953.
2. Птицин О. Б., Эйзнер Ю. Е. Биофизика, 1965, т. 10, вып. 1, с. 3.
3. Эйзнер Ю. Е. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 2, с. 364.
4. Lifshitz I. M., Ж. эксперим. и теор. физ., 1968, т. 55, № 6, с. 2408; Lifshitz I. M., Grosberg A. J., Khokhlov A. R. Rev. Mod. Phys., 1978, v. 50, № 3, p. 683.
5. Nishio I., Shao-Tang-Sun, Swislow G., Tanaka T. Nature, 1979, v. 281, № 5728, p. 208.
6. Swislow G., Shao-Tang-Sun, Nishio I., Tanaka T. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, № 12, p. 5971.
7. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 46, 51.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27.V.1981

УДК 541.64:547 (+538.141)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И АКРИЛОНИТРИЛА ДО ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Наволокина Р. А., Зильберман Е. Н., Масленникова Т. И.

Было показано [1–3], что в ходе сополимеризации не только в гетерофазной, но и гомофазной среде относительные активности мономеров часто не остаются постоянными, очевидно, вследствие изменения свойств среды и природы образующихся в системе ассоциатов. Непостоянство r_1 и r_2 не позволяет рассчитывать состав сополимеров при глубоких степенях превращения по значениям относительных активностей, определяемых при низких (обычно до 5%) конверсиях. Известные методы определения r_1 и r_2 по зависимости интегрального (при глубоких конверсиях) состава сополимера от состава мономерной смеси в случае непостоянства относительных активностей в процессе будут давать лишь усредненные значения

Условия проведения эксперимента

Опыт, №	Растворитель	Концентрация мономеров, вес. %	Концентрация перекиси бензоила, вес. % от мономеров	Мольное соотношение стирол : АН	Максимальная конверсия, мол. %
1	—	100	1,0	79,9 : 20,1	36,3
1'	—	100	2,0	79,9 : 20,4	74,0
1''	—	100	2,0	80,4 : 19,6	99,3
2	—	100	2,0	52,4 : 47,6	54,3
2'	—	100	2,0	54,0 : 46,0	81,1
3	ДМСО	19,0	2,0	48,9 : 51,1	35,5
3'	»	20,4	4,0	52,0 : 48,0	18,5
4	»	20,9	2,0	18,4 : 81,6	10,4
4'	»	20,6	2,0	19,0 : 81,0	33,9
5	Толуол	20,2	2,0	52,4 : 47,6	32,3
5'	»	40,9	2,0	50,1 : 49,9	38,4
6*	»	22,4	1,0*	60,7 : 39,3	55,3
7*	»	30,1	0,9*	98,2 : 1,8	30,7

* Экспериментальные данные работы [6], инициатор ДАК.

констант сополимеризации, зависящие от глубины превращения мономеров. Поэтому представляет интерес выяснить, каким образом отдельные функциональные группы влияют на рассматриваемое явление. Установление такой зависимости позволит, в частности, указать, в каких случаях корректно применение интегральных методов расчета сополимеризации.

В данной работе изучали влияние нитрильной группы в одном из мономеров на зависимость относительных активностей от глубины сополимери-