

**ПОВЕДЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСТИРОЛА В «ЗАГУЩЕННОМ»
ХОРОШЕМ РАСТВОРИТЕЛЕ**

Баранов В. Г., Бресткин Ю. В., Агранова С. А.,
Пинкевич В. Н.

Методом математического эксперимента было показано [1], что по мере повышения концентрации полимера в термодинамически хорошем растворителе должно происходить постепенное уменьшение размеров макромолекул, которые при полном заполнении объема, когда выполняется условие $[\eta]c^* \geq 1$ ($[\eta]$ — характеристическая вязкость, c^* — критическая концентрация) достигают значений, характерных для идеального (θ) растворителя. Об изменениях размеров клубка можно, в частности, судить по $[\eta]$, поскольку (особенно при достаточном удалении от θ -условий [2]) она пропорциональна объему макромолекулы.

Нами изучена зависимость $[\eta]_M$ фракций ПС с $M=3,5 \cdot 10^8$ (M -мер) в хорошем растворителе (бромоформе), в который добавляли различные количества загустителя (P -мера) двух молекулярных масс: $P_1=0,46 \cdot 10^5$ и $P_2=1,1 \cdot 10^6$. Таким образом, имели возможность наблюдать за поведением изолированных друг от друга молекул M -мера ($[\eta]_M c_M \ll 1$) на фоне как неперекрывающихся клубков P -мера ($[\eta]_P c_P < 1$), так и в условиях, когда предполагается их полное перекрывание с образованием сетки зацеплений ($[\eta]_P c_P > 1$).

Результаты измерений $[\eta]_M / [\eta]_M^0$ в зависимости от $[\eta]_P c_P$, приведенные на рис. 1, показывают, что все точки (для P_1 и P_2) лежат на одной кривой, которая хорошо согласуется с теоретической (рис. 2 работы [1]). Несколько неожиданным оказалось поведение молекул M -мера в области $[\eta]_P c_P \gg 1$, где клубки как P -мера, так и M -мера должны бы быть перекрыты и должны образовывать сетку зацеплений, в которой гидродинамическое поведение клубков M -мера должно подчиняться закономерностям Стокса — Эйнштейна даже в расплаве лишь при $M > P^{1,2}$ [3]. Однако в нашем случае этому неравенству удовлетворяет лишь P_1 , тогда как $P_2^{1,2} \gg M$, хотя гидродинамическое поведение M -мера при равных $[\eta]_P c_P$ для этих двух загустителей совершенно одинаково.

Такая общность влияния P -меров с очень различной ММ свидетельствует о том, что по мере заполнения клубками объема до некоторого значения $[\eta]_P c_P$ происходит их постепенное поджатие (как P -мера, так и M -мера) без взаимопроникновения и образования непрерывной сетки зацеплений с сохранением индивидуальности каждой макромолекулы. Причиной такого поведения при загущении в хорошем растворителе является конкуренция между отдельными макромолекулами за растворитель и термодинамическая невыгодность замены контактов полимер — растворитель на полимер — полимер внутри клубка. В результате макромолекула предпочитает поджиматься, не допуская внутрь чужие сегменты, по крайней мере до размеров, близких к идеальным, когда исчезает термодинамическое различие между своими и чужими сегментами. При этом, если M -мер сравним по ММ с P -мером, возможно взаимопроникновение и перекрывание клубков; если же $M \gg P$, может происходить макрорасслаивание системы (термодинамически хороший растворитель лучше для M -мера, чем для P -мера), что наблюдалось нами экспериментально для P_1 при $[\eta]_P c_P \geq 10$.

Отсутствие влияния ММ P -мера на степень поджатия макромолекул M -мера позволило предположить, что макромолекулы M -мера при загущении их M -мером, т. е. просто при повышении концентрации полимера в растворе, должны вести себя так же, как и при загущении P -мером.

Для доказательства этого предположения рассмотрим, как изменяется вязкость раствора при добавлении в него макромолекул M -мера

$$\eta = \eta_0 e^\psi, \quad (1)$$

где η_0 — вязкость растворителя и ψ — объемная доля, занимаемая макромолекулами M -мера. В свою очередь [2]

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle^{1/2}}{M} \quad (2)$$

Здесь Φ — константа Флори и $\langle h^2 \rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи. Принимая, что среднеквадратичный радиус макромолекулы $\langle R^2 \rangle = 1/6 \langle h^2 \rangle$, а ее объем $V = 4/3 \pi \langle R^2 \rangle^{3/2}$ вместо соотношения (2)

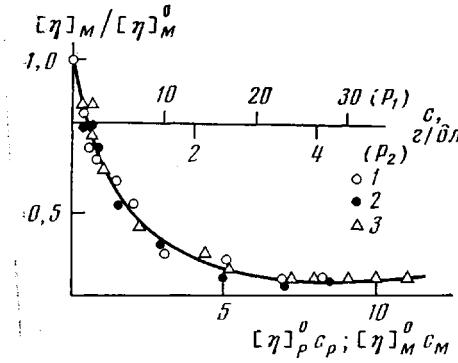


Рис. 1

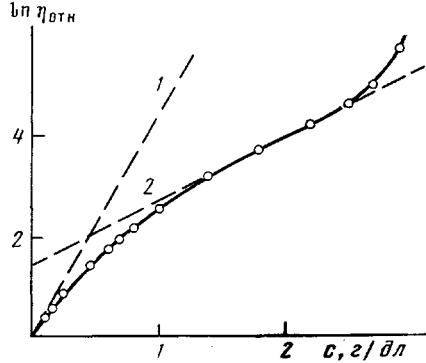


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительного объема макромолекулы от степени заполнения $[\eta] c$: 1 — M -мер в $P_1 = 46 \cdot 10^3$; 2 — M -мер в $P_2 = 1,1 \cdot 10^6$; 3 — M -мер (по данным рис. 2)

Рис. 2. Концентрационная зависимость $\ln \eta_{\text{отн}}$ для $M = 3,5 \cdot 10^6$. 1 — касательная, соответствующая $[\eta]_M^0$; 2 — $[\eta]_0$

запишем

$$[\eta] = 3,5 \Phi \frac{V}{M} \quad (3)$$

или при $\Phi \geq 1,7 \cdot 10^{-3}$ [2]

$$[\eta] = V/M, \quad (4)$$

где V — некий эффективный мольный объем макромолекулы M -мера.

Объемную долю, занимаемую M -мером, можно записать в виде

$$\psi = Vn \quad (5)$$

(n — число молей в единице объема), тогда, учитывая формулу (4),

$$\psi = \frac{V}{M} Mn = [\eta] c, \quad (5a)$$

так как Mn выражено в $\text{г}/\text{см}^3$ полимера. Откуда

$$\eta = \eta_0 e^{[\eta] c} \quad (6)$$

или

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \ln \eta_{\text{отн}} = [\eta] c \quad (7)$$

Дифференцируя равенство (7) по c , получим соотношение, позволяющее определять характеристическую вязкость M -мера в M -мере при любой концентрации непосредственно по данным измерения концентрацион-

ной зависимости относительной вязкости

$$[\eta] = \frac{\partial \ln \eta_{\text{отн}}}{\partial c} \quad (8)$$

Экспериментальная кривая $\ln \eta_{\text{отн}} - c$ для M -мера ($M=3,5 \cdot 10^6$) приведена на рис. 2; угол наклона касательной 1 при $c \rightarrow 0$ соответствует $[\eta]_M^0$, а касательная 2 — асимптотике на линии перегиба. Соответствующие значения $[\eta]_M / [\eta]_M^0$ в зависимости от $[\eta]_M^0 c$ представлены на рис. 1 в виде треугольников; видно, что все точки с достаточной степенью точности ложатся на одну и ту же экспериментальную кривую.

Таким образом, по мере загущения раствора как P -мером, так и самим M -мером, происходит постепенное поджатие клубков и до очень больших степеней заполнения объема ($[\eta] c \approx 10$) макромолекулы сохраняют свою гидродинамическую индивидуальность. Однако при $[\eta] c > 10$ наблюдается либо расслоение раствора ($M \gg P$), либо реализация зацеплений между макромолекулами и сильный рост $\ln \eta$ с увеличением c (рис. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 24, № 1, с. 63.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964. 719 с.
3. Daoud D., De Gennes P. G. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979, v. 17, № 11, p. 1971.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3.II.1986

УДК 541.64:539.194

ОСОБЕННОСТИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЧАСТИЦ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРА

Алиев И. И., Коварский А. Л.

Вращательная подвижность низкомолекулярных частиц (НМЧ) играет важную роль в кинетике химических реакций в полимерах [1]. Богатая информация об особенностях и механизме движения НМЧ получена методом ЭПР-спектроскопии спиновых зондов [2]. Однако остается неясным вопрос о том, как изменяется характер вращательных молекулярных движений при переходе полимера в стеклообразное состояние, т. е. область, наиболее доступную для исследования кинетики радикальных превращений. Для решения этой задачи в настоящей работе использовали метод спинового зонда в сочетании с техникой высоких давлений, позволяющей изменять в эксперименте не только температуру, но и объем системы. Показано, что варьирование всех параметров состояния (p , V и T) позволяет существенно расширить информацию о механизме молекулярных движений [3].

В качестве объекта исследования использовали промышленный ПВА марки С-26, полученный лаковой полимеризацией. Спиновой зонд 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил вводили в спиртовой раствор полимера до концентрации 10^{-3} — 10^{-4} моль/л. Вакуумную сушку образцов проводили при 353 К в течение 30—50 ч.