

максимумы на зависимости $E''=f(T)$. Это относится как к низкотемпературному пику, так и к пику, расположенному в главной релаксационной области. Помимо этого график зависимости $\beta_i=f(T)$ позволяет наблюдать тонкую структуру механических потерь в области стеклования [5]. На зависимости $\beta_i=f(T)$ хорошо видно, что в области стеклования имеются две ступеньки, соответствующие суперпозиции двух релаксационных процессов.

При сопоставлении температурной зависимости параметра α_i с зависимостями $E''=f(T)$ и $\operatorname{tg} \delta=f(T)$ оказалось, что она изменяется симбатно с зависимостью $\operatorname{tg} \delta=f(T)$ и имеет максимумы, расположенные при тех же температурах, что и максимумы $\operatorname{tg} \delta$. Таким образом, использование зависимостей $\beta_i=f(T)$, $\alpha_i=f(T)$ позволяет получить некую зависимость относительного изменения механических потерь от температуры. Особенности этих параметров заключаются в том, что они находятся на основании измерения чисто упругих свойств полимеров.

Конечно, замена E'' или $\operatorname{tg} \delta$ параметрами β_i или α_i приводит к потере некоторой информации, связанной со значением абсолютной величины механических потерь и тонкими особенностями спектра. Однако во многих задачах акустической спектроскопии нет необходимости в знании абсолютных значений коэффициента поглощения, $\operatorname{tg} \delta$ или E'' , а важно знать, как они изменяются в зависимости от состава или строения материала. В этих случаях использование указанных параметров при отсутствии истинных величин E'' и $\operatorname{tg} \delta$ может принести значительную пользу. Кроме того, зависимости $\beta_i=f(T)$ и $\alpha_i=f(T)$ можно использовать при определении температур релаксационных максимумов. Возможность определения характеристик механических потерь по температурной зависимости скорости звука фактически экспериментально подтверждает известное соотношение Крамерса — Кронига для обобщенной восприимчивости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
2. Horio M., Onogi S., Namamoto K. J. Appl. Phys., 1951, v. 22, № 7, p. 966.
3. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 3701.
4. Перепечко И. И., Данилов В. А. В кн.: Тез. V Всесоюз. конф. «Методика и техника ультразвуковой спектроскопии». Вильнюс, 1984, с. 29.
5. Перепечко И. И., Старцев О. В. Акустич. журн., 1976, т. 22, № 5, с. 749.

Московский автомеханический институт

Поступила в редакцию:
6.VIII.1985

УДК 541.64:532.72

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Эскин В. Е.

В последнее время вновь возрос интерес к влиянию сил притяжения и отталкивания, действующих между макромолекулами, на свойства растворов полимеров [1—3]. На аналогичном подходе основывалось наше исследование «аномального» поведения кривых $\mathcal{H}/I=f(c)$ светорассеяния растворов полимеров (c — концентрация; \mathcal{H} — оптическая постоянная раствора; I — избыточная интенсивность его рассеяния) в области достаточно малых концентраций $c < c_0$, где $c \approx 100 M^{-1} g^2/cm^3 \cdot \text{моль}$; M — молекулярная масса полимера [4—6]. Настоящая публикация посвящена существенному аспекту, ускользнувшему от внимания авторов в ряде работ, где в нескольких θ -растворителях было получено для данного полимера одинаковое значение характеристической вязкости $[\eta]_0$ [7].

При исследовании полидецил- и полицетилакрилатов (ПДА, ПЦА) [8, 9] были установлены различия их свойств в нормальных спиртах и алканах, являющихся для них (при соответствующих температурах) θ -растворителями. В частности, это относится к величине $[\eta]_\theta$, отличающейся в 2 раза (таблица), что свидетельствует о большем сжатии макромолекул в спиртах по сравнению с углеводородами. В монотонном и противоположном (хотя и незначительном) изменении величины произведения плотности растворителя d на θ -температуру dT_θ в спиртах и в алканах также проявляется выраженная дифильность полиалкилакрилатов. Сопоставим отмеченные свойства ПДА и ПЦА со свойствами ПС. В таблице приведены значения $[\eta]_\theta$ для ПС с $M=1,7 \cdot 10^5$ в восьми θ -раствори-

Некоторые параметры растворов ПДА, ПЦА и ПС в различных растворителях

Полимер	$M_w \cdot 10^5$	Растворитель	$[\eta]_\theta, \text{ см}^3/\text{г}$	$T_\theta, \text{ К}$	$d, \text{ г}/\text{см}^3$	dT_θ
ПДА	4,5	<i>n</i> -Пропиловый спирт	28,6	343,5	0,760	260,1
		<i>n</i> -Бутиловый спирт	23,4	292,7	0,808	236,6
		<i>n</i> -Амиловый спирт	26,0	268,4	0,833	223,6
		<i>n</i> -Декан	52,4	253,6	0,760	192,8
ПЦА	2,3	<i>n</i> -Амиловый спирт	—	343,2	0,779	267,4
		<i>n</i> -Гексиловый спирт	—	313,2	0,805	252,2
		<i>n</i> -Гептиловый спирт	18,5	298,0	0,806	243,0
		<i>n</i> -Гексан	—	278,2	0,673	187,2
		<i>n</i> -Октан	—	281,2	0,712	200,3
		<i>n</i> -Декан	35,0	283,4	0,738	209,0
ПС	1,7	<i>n</i> -Бутилформиат	31,9	264,2	0,917	242,2
		Гексил- <i>m</i> -ксилол	31,7	285,7	0,870	248,6
		<i>Tранс</i> -декалин	32,1	302,7	0,863	261,2
		Циклогексан	32,8	307,2	0,766	235,3
		Метилциклогексан	32,2	341,2	0,728	248,4
		Дизтилмалонат	29,1	304,2	1,040	316,2
		Дизтилоксалат	29,8	324,7	1,066	346,0
		Циклогексанол	21,0	356,7	0,838	299,0

телях с интервалом θ -температур почти 100° (данные Шульца и Баумана [10]), значения плотности растворителя при θ -температуре и dT_θ . Для первых пяти растворителей величины dT_θ группируются около общего значения (247) с незначительным разбросом ($\sim 4\%$). Для трех других растворителей значения $[\eta]_\theta$ и dT_θ отличны от пяти первых, что обусловлено некоторой, хотя и менее выраженной, дифильностью ПС. Подобные же свойства ПС обнаруживает в смесях жидкостей, близких по своей химической структуре (циклогексан с метилциклогексаном, дизтилмалонат с дизтилоксалатом [11]), где dT_θ меняется лишь на 6–7%. В бинарных смесях с резким отличием свойств компонентов значение dT_θ меняется более существенно [12].

Для предварительного суждения о природе подобных свойств растворов полимеров можно привлечь следующие соображения. С повышением θ -температуры связано усиление тепловой подвижности макромолекул, более частое их сближение и, как следствие, увеличение вклада сил отталкивания в энергетический баланс системы. Одновременно, при переходе к растворителю с более высокой θ -температурой ощутимо уменьшается плотность d среды, в которую погружены макромолекулы, в результате чего облегчается рассасывание флуктуаций их локальной концентрации, противостоящее первой тенденции. Под совместным действием этих двух факторов восстанавливается равновесие, отвечающее θ -условиям. Наглядным проявлением баланса сил (энергий) в ряду используемых растворителей является постоянство произведения dT_θ . Таким образом, в определенном ряду θ -растворителей $dT_\theta = \text{const}$. Из таблицы видно, что в системах, где спецификой химической структуры растворителя обусловлено

изменение конфигурации (в частности, объема) макромолекул, а вследствие этого и величины $[\eta]_e$, особенности взаимодействия полимер — растворитель сказываются также на произведении dT_e .

Разновидностью указанного механизма обусловлен также характер зависимости $c\mathcal{H}/I = f(c)$ для полимеров в термодинамически хороших растворителях при $c < c_0$. Действительно, при последовательном разбавлении раствора среднее расстояние между макромолекулами возрастает при неизменной температуре и плотности растворителя. При этом сближения, при которых проявляются короткодействующие силы отталкивания, становятся все более редкими и постепенно «выключаются» из наблюдаемого поведения раствора, тогда как дальнодействующие силы притяжения оказывают превалирующее влияние, что обнаруживается в уменьшении (по мере разбавления раствора) вириального наклона, приближающегося к горизонтальному¹. Наконец, при достаточно глубоком разбавлении средние расстояния между макромолекулами становятся настолько велики, а сближения столь редкими, что влияние притяжения и отталкивания оказывается за пределами чувствительности измерительной аппаратуры. Именно к такой ситуации относится тезис: «В области малых концентраций растворы полимеров ведут себя как идеальные [13]».

В рамках подобной концепции поведение растворов полимеров вполне сходно со свойствами реальных газов при достаточно малых давлениях (и температуре выше точки Бойля). Еще в недалеком прошлом подобное утверждение могло показаться спорным. Однако недавно была опубликована работа Фуджиты с соавт. [14], в которой представлены экспериментальные изотермы рассеяния света растворами ПС (высокой степени монодисперсности) в θ -точке и ниже ее. В отличие от имевшихся представлений эти кривые вполне сходны с изотермами реальных газов. Это обстоятельство также является важным аргументом в пользу изложенной выше трактовки свойств разбавленных растворов полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morawetz H., June-Ru Cho, Gans P. J. *Macromolecules*, 1973, v. 6, № 4, p. 624.
2. Olay O. F., Pelinka K. H. *Makromolek. Chem.*, 1976, v. 177, № 11, p. 3413.
3. Martin J. E. *Macromolecules*, 1984, v. 17, № 6, p. 1263.
4. Эскин В. Е., Барановская И. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2549.
5. Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 924.
6. Барановская И. А., Худайбердиев У. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 4, с. 243.
7. *Polymer Handbook*/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.—L.: Wiley Intersci. Publ., 1975, ch. 4, p. 1.
8. Эскин В. Е., Куннер А. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1862.
9. Эскин В. Е., Куннер А. И. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 578.
10. Schulz G. V., Baumann H. *Makromolek. Chem.*, 1963, B, 60, S. 120.
11. Abe M., Fujita H. *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, № 10, p. 3263.
12. Cowie J. M. G. *J. Polymer Sci. C*, 1968, № 23, p. 267.
13. Benoit H., Bentouna M. *Polymer*, 1984, v. 25, № 8, p. 1059.
14. Tong Zh., Ohashi Sh., Einaga Y., Fujita H. *Polymer J.*, 1983, v. 15, № 11, p. 835.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12.VIII.1985

¹ Заметим, что подобной точки зрения на формирование кластер-интеграла придерживается столь авторитетный специалист по свойствам растворов полимеров как Моравец [1].