

Таким образом, при изучении концентрационной зависимости вязкости умеренно концентрированных растворов ПБГ в ДМФА обнаружен переход от одного вида течения к другому, имеющий все признаки динамического фазового перехода второго рода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Doty P. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 3. P. 947.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М., 1964. 719 с.
3. Баранов В. Г., Бресткин Ю. В., Агранова С. А., Пинкевич В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 841.
4. Баранов В. Г., Френкель С. Я., Бресткин Ю. В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 369.
5. Баранов В. Г., Френкель С. Я., Бресткин Ю. В., Садиков И. С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 2. С. 345.
6. Frenkel Sz. MTA Kem. Tudományok Osztályának Közleményei. 1960. Т. 14. С. 63.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18.XI.1986

УДК 541(64+24) : 532.77 : 539.199

### ИЗОТРОПНАЯ СТРУКТУРА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ И ЖЕСТКОСТЬЮ ОСНОВНОЙ ЦЕПИ. СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ

Каллистов О. В., Кузнецова Г. Б., Светлов Ю. Е.,  
Карчмарчик О. С., Сидорович А. В.

Значительный интерес вызывает изучение надмолекулярной структуры умеренно концентрированных растворов полимеров. Исследования закономерностей формирования надмолекулярной морфологии в растворах полимеров на количественном уровне стали возможны благодаря применению метода упругого рассеяния поляризованного света в области больших углов [1]. В рамках статистической теории изотропная структура полимерных систем характеризуется двумя параметрами: радиусом корреляции флуктуации поляризуемости  $a_v$ , и среднеквадратичным значением флуктуации поляризуемости  $\langle \eta^2 \rangle$ .

Ранее установлено [2], что вид концентрационной зависимости  $a_v$ , определяется характером межмолекулярных взаимодействий в растворе. Для гибкоцепных полимеров в хорошем растворителе при отсутствии специфических взаимодействий размеры изотропных образований не превышают молекулярные<sup>1</sup>. В таких системах при  $c < c_{kp}$  с ростом концентрации<sup>2</sup> происходит «поджатие» макромолекулярных клубков. При этом уменьшение  $a_v$ , описывается степенной зависимостью, общей для всех фракций полимера.

Аналогичные закономерности изменения размеров макромолекулярных клубков гибкоцепных полимеров в хорошем растворителе обоснованы теоретически [4] и для области  $c > c_{kp}$  отмечены в экспериментальных работах Бенуа [5] для растворов ПС в сероуглероде.

<sup>1</sup> Под молекулярными размерами следует понимать размеры клубка изолированной макромолекулы.

<sup>2</sup>  $c_{kp}$  определена как концентрация  $c$  раствора, при которой средняя плотность мономерных звеньев в растворе равна средней плотности мономерных звеньев внутри клубка макромолекулы [3].

Таблица 1

## Общие характеристики исследованных полимеров

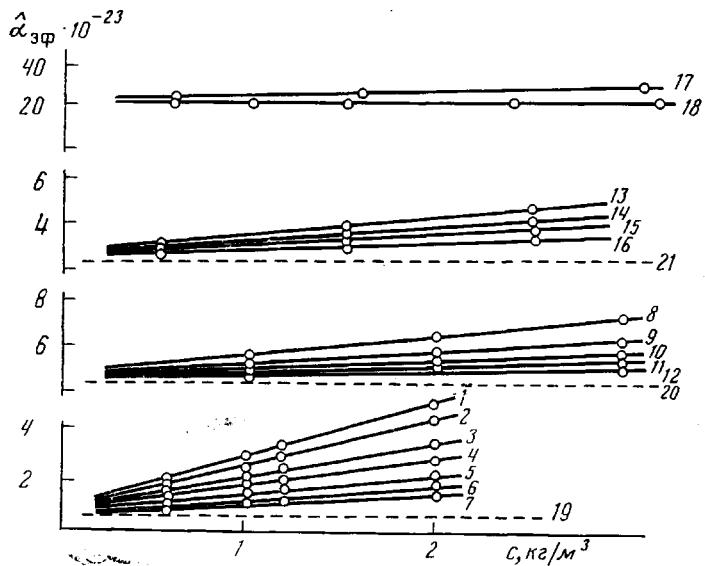
Образец, №	Структурная формула мономерного звена полимера *	Полимер	Растворитель	$d n_D/dc$ **	$M_w \cdot 10^4$	$\frac{A_2 \cdot 10^4}{M^3 \cdot \text{кг}^{-2} \cdot \text{моль}}$	$A, \text{ нм}$
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	ПММА	Ацетон	0,125	640–75	0,96–2,10	1,5
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	П- <i>n</i> -ТЕФМА	Ацетон	0,183	350–86	0,48–0,80	3,0
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	П- <i>o</i> -КЭФМА	Хлороформ	0,150	2500–600	0,19–0,90	4,5
4	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-$	ПАК ПМ	ДМАЛ	0,170	6,0	10	3,0
5		ПАБИ ПМ ( $x=2, n=0$ )	ДМАЛ 3% LiCl	0,330	5,0–9,0	80–90	9,0
6	$\left  \begin{array}{c} \text{Ar}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}-(R)_n \\   \\ x \end{array} \right $	ПАБИ ( $x=1, n=1$ )	То же	0,323	2,0–7,0	50–80	26,0
7		ПАБИ ПФ ( $x=1, n=2$ )	»	0,420	5,5	44	34,0

\* Ar — бензимидазольный цикл; R — жесткий фрагмент цепи, состоящий из  $n$  бензольных колец в *пара*-положении, соединенных амидными группами.

\*\* Инкремент показателя преломления.

В системах с сильным межмолекулярным взаимодействием элементы надмолекулярной структуры зарождаются на молекулярном уровне в области малых  $c$  [6] и, увеличиваясь до размеров, значительно превышающих молекулярные, впоследствии определяют надмолекулярную морфологию концентрированных растворов полимеров. Такие закономерности структурообразования в растворах полимеров различной химической природы (полиамидокислот, ПА с гетероцикликами в цепи и т. д.) и различной жесткости основной цепи (статистический сегмент Куна  $A$  от 3,0 до 40,0 нм) в хороших растворителях приведены в работах [1, 2, 6].

Отмеченная выше специфика изменения размеров макромолекул и надмолекулярных образований с ростом концентрации позволяет предполагать, что величина  $\langle \eta^2 \rangle$  также будет отражать характер взаимодействия в



Изменение эффективной флюктуации поляризуемости сегмента  $\hat{\alpha}_{\text{эф}}$  от концентрации для фракций ПММА (1–7), П-*n*-ТБФМА (8–12), П-*o*-КЭФМА (13–16) и ПАБИ (17, 18), а также изменение  $\hat{\alpha}_{\text{эф}}$  для полимеров ПММА (19), П-*n*-ТБФМА (20), П-*o*-КЭФМА (21) от  $c$ , рассчитанное с учетом умножения размеров клубка макромолекул с ростом концентрации.  $M_w \cdot 10^{-6} = 6,3$  (1); 5,19 (2); 2,62 (3); 1,86 (4); 1,38 (5); 1,15 (6); 0,75 (7); 3,52 (8); 2,65 (9); 2,19 (10); 1,14 (11); 0,86 (12); 25 (13); 18,2 (14); 12 (15); 6 (16); 0,07 (17) и 0,036 (18). Растворитель для ПММА и П-*n*-ТБФМА – ацетон, для П-*o*-КЭФМА – хлороформ, для ПАБИ – ДМАА с 3% LiCl

растворе и жесткость полимерной цепи. Изучению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Физические константы исследуемых объектов, определены нами ранее [2], и их значения приведены в табл. 1. Интенсивности рассеяния света измеряли с помощью прибора ФПС-ЗМ с фотоэлектрической регистрацией в области углов 40–140°. Рефрактометрические измерения проводили на рефрактометре ИРФ-23 при 25°. При расчете вводили поправки на показатель преломления, поглощение, рассеивающий объем, отражение [7]. Флуоресценцию окрашенных растворов объектов исключали, измеряя интенсивности светорассеяния при красном свете ( $\lambda=633$  нм).

Как известно [1],  $\langle \eta^2 \rangle$  характеризует среднеквадратичное отклонение поляризуемости единицы рассеивающего свет объема от среднего значения, которое равно  $\bar{n}\alpha$ , где  $\bar{n}$  – среднее число частиц в объеме  $V$  и  $\alpha$  – поляризуемость одной частицы. Тогда  $\eta = \frac{(n - \bar{n})\alpha}{V} = \frac{\Delta n\alpha}{V}$  и  $\langle \eta^2 \rangle = \frac{\langle (\Delta n)^2 \rangle \alpha^2}{V^2}$ . При малых концентрациях полимера в растворе  $\langle \Delta n^2 \rangle = \bar{n}$

и число частиц в единице объема  $n_0 = n/V$ ,  $\langle \eta^2 \rangle = \frac{n_0 \alpha^2}{V}$ . Применимельно к объему одного клубка, когда  $n_0 V = 1$ , это даст  $\langle \eta^2 \rangle = n_0^2 \alpha^2$ . Если выразить  $n_0$  через концентрацию полимера  $c$ , то

$$\langle \eta^2 \rangle^{1/2} = \alpha c \frac{NA}{M}, \quad (1)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $M$  – ММ полимерного образца. Это означает, что по наклону линейной зависимости  $\langle \eta^2 \rangle^{1/2}$  от  $c$  можно определить величину средней поляризуемости макромолекулы. Однако для сопоставления различных объектов удобнее пользоваться величиной, не зависящей от ММ. Учитывая  $\alpha = N\hat{\alpha}$  (здесь  $N$  – число сегментов макромолекулы,  $\hat{\alpha}$  – поляризуемость сегмента), преобразуем выражение (1) как  $\langle \eta^2 \rangle^{1/2} = \hat{\alpha} c \frac{N}{M_{\text{сегм}}}$ .

Переходя в область исследуемых концентраций, предположим, что функциональная зависимость  $\langle \eta^2 \rangle^{1/2}$  от  $\alpha$  такая же, как и в области предельно малых концентраций. Тогда зависимость  $\langle \eta^2 \rangle$  от  $c$  для различных полимеров будем трактовать как концентрационную зависимость эффективной поляризуемости сегмента  $\hat{\alpha}_{\text{эфф}}$ , определенной как  $\langle \eta^2 \rangle^{1/2} \frac{V_\mu}{N}$ , где  $V_\mu$  – объем макромолекулярного клубка.

На рисунке показано изменение  $\hat{\alpha}_{\text{эфф}}$ , если при расчете  $V_\mu$  использовать размер клубка изолированной макромолекулы  $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ . В этом случае наблюдается существенная зависимость  $\hat{\alpha}_{\text{эфф}}$  от ММ при  $c = \text{const}$  для фракций рассмотренных полимеров. Однако при экстраполяции к  $c = 0$  из области малых концентраций эти зависимости для каждого полимера практически сходятся в одну точку. Данный факт означает, что при  $c \rightarrow 0$   $\hat{\alpha}_{\text{эфф}}$  соответствует поляризуемости сегмента изолированной макромолекулы  $\alpha$ . Поскольку нами установлено [2], что с ростом  $c$  в растворах гибкоцепных полимеров  $a_c$  уменьшается пропорционально  $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ , а при  $c \rightarrow 0$  выполняется соотношение

$$a_v \sim a_c = (\bar{R}_g^2)^{1/2} / \sqrt{6}, \quad (2)$$

размер клубка в каждой концентрационной точке в первом приближении был определен как  $(\bar{R}_g^2)^{1/2}_{\text{эфф}} = a_c \cdot \sqrt{6}$ . В этом случае зависимость  $\hat{\alpha}_{\text{эфф}}$  от  $c$  исчезает и для каждого объекта в пределах погрешности может быть аппроксимирована прямой  $\hat{\alpha}_{\text{эфф}} = \text{const}$ , общей для всех фракций полимера (рисунок). Таким образом в исследованной области концентраций для гибкоцепных полимеров с ростом ММ поляризуемость эффективного сегмента практически не изменяется.

Для полимеров 1–3 были рассчитаны теоретические значения поляризуемостей сегментов  $\hat{\alpha}_p$  по схеме аддитивности<sup>3</sup> рефракции связей [8]. Значения  $\hat{\alpha}_{\text{всп}}$  и  $\hat{\alpha}_p$  приведены в табл. 2. Поскольку мы работали в области не слишком малых концентраций, согласие можно считать удовлетворительным. Экзальтация рефракции связей в случае полимера 3 (наблюданная рефракция меньше рассчитанной) подтверждает существование внутримолекулярных взаимодействий в растворах этого полимера [2].

Для ПАБИ с повышенной жесткостью основной цепи при  $c \rightarrow 0$  также выполняется соотношение (2) [6], однако воспользоваться им при расчете  $(\bar{R}_g^2)^{1/2}_{\text{эфф}}$  невозможно, так как радиус корреляции флуктуации поляризуемости для этого полимера с ростом концентрации раствора увеличивается,

<sup>3</sup> Применимость правила аддитивности рефракции оправдана тем, что в полимерных цепях рассмотренных объектов 1–3 нет сопряжения связей.

Таблица 2

**Экспериментальные и расчетные значения поляризуемостей  
сегментов гибкоцепных полимеров 1–3**

Полимер	$\alpha \cdot 10^{-23}$	
	эксперимент	расчет
ПММА	0,70±0,05	0,60±0,05
П- <i>n</i> -ТБФМА	5,0±0,5	3,0±0,5
П- <i>o</i> -КЭФМА	2,0±0,5	4,0±0,5

как показано в работе [2]. Прямых измерений размеров макромолекул при каждой концентрации не проводили. При использовании  $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$  изолированные макромолекулы для расчета  $V_\mu$  ПАБИ наблюдается аналогичный характер изменения концентрационной зависимости  $\alpha_{\text{эф}}$  от ММ (рисунок, кривые 17, 18). Это позволяет предположить, что и для систем с сильными межмолекулярными взаимодействиями (ПАБИ в ДМАА с LiCl) с ростом  $C_{\text{ПАБИ}}$  в растворе также происходит уменьшение размера макромолекулы, однако оно экранировано более сильным эффектом ассоциации макромолекул.

Суммарная флуктуация поляризуемости обусловливается как термодинамическими факторами, так и оптическими особенностями среды. Для сравнения различных полимерных систем целесообразно использовать параметр, не зависящий от оптического фактора. Для этого учитывая известные соотношения  $\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha$ ,  $n_D^2 = \varepsilon$ ,  $\eta = \Delta\alpha$ , можно получить  $\langle \eta^2 \rangle = \frac{n_D^2}{4\pi^2} \left( \frac{dn_D}{dc} \right)^2 \langle (\Delta c)^2 \rangle$ , где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $n_D$  – показатель преломления,  $\langle (\Delta c)^2 \rangle$  – среднеквадратичная величина флуктуаций концентрации. Учет оптического фактора  $K = \frac{n_D^2}{4\pi^2} \left( \frac{dn_D}{dc} \right)^2$  позволяет сопоставлять полимерные системы с макромолекулами различной термо-

Таблица 3

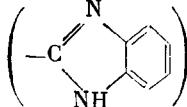
**Значения флуктуаций концентрации растворов полимеров с различной жесткостью основной цепи  
(с растворов 2,5 кг/м<sup>3</sup>)**

№ образец	Полимер	$A$ , нм	$M_w \cdot 10^5$	$\langle (\Delta c)^2 \rangle$ кг <sup>2</sup> /м <sup>6</sup>	Функциональные группы, обуславливающие межмолекулярные взаимодействия
1	ПММА	1,5	30	$1,4 \cdot 10^{-1}$	—
2	П- <i>n</i> -ТБФМА	3,0	29	$4,3 \cdot 10^{-1}$	—
3	П- <i>o</i> -КЭФМА	4,5	30	$4,4 \cdot 10^{-1}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-; -\text{NH}-\text{CO}- \end{array}$
4	ПАК ПМ *	3,0	0,60	$9,8 \cdot 10^{-1}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}-, -\text{COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$
5	ПАБИ ПМ	8,0	0,65	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C} \\   \\ \text{H} \\ \text{---} \\ \text{C} \backslash \text{N} / \text{---} \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \text{H} \end{array}$
6	ПАБИ	25,0	0,60	$1,3 \cdot 10^{-1}$	
7	ПАБИ ПФ	34,0	0,50	$4,0 \cdot 10^{-1}$	

\* Значения  $A_1$  и  $A_2$  для ПАК ПМ приведены из работы [9];  $M_w$  и  $\langle (\Delta c)^2 \rangle$  определены в настоящей работе.

динамической жесткости и характером межмолекулярных взаимодействий по величине флуктуации концентрации  $\langle(\Delta c)^2\rangle$ .

В табл. 3 сведены значения суммарной флуктуации поляризуемости, определенной экспериментально и приведенной к одинаковым оптическим условиям (т. е. величине  $\langle(\Delta c)^2\rangle$  для всех исследованных систем в области  $c < c_{kp}$  (при  $c = 2,5 \text{ кг/м}^3$ ). Из этих данных следует, что в ряду полимеров 1–7 происходит уменьшение амплитуды флуктуации концентрации в растворе. Обращает на себя внимание резкое снижение  $\langle(\Delta c)^2\rangle$  при переходе от полимера 2 к полимеру 3. Оно не может быть объяснено только жесткостью полимерной цепи, поскольку из табл. 3 видно, что при изменении длины сегмента Куна в 2 (образцы 1 и 2) и в 4 раза (образцы 5–7)  $\langle(\Delta c)^2\rangle$  изменяется в пределах одного порядка. Однако для образцов 2 и 4, имеющих практически одинаковую величину  $A$ ,  $\langle(\Delta c)^2\rangle$  уменьшается на два порядка, несмотря на то, что переход от образца 2 к образцу 4 сопровождается существенным уменьшением ММ. Растворы ПАБИ ПМ, ПАБИ и ПАБИ ПФ, значительно превосходящие по жесткости цепи объекты 1–4, отличаются по величине  $\langle(\Delta c)^2\rangle$  от ПАК ПМ<sup>4</sup> меньше, чем на порядок. Сопоставление структурных формул мономерного звена рассмотренных объектов приводит к выводу о том, что уменьшение абсолютной величины флуктуации концентрации при близких ММ связано с наличием амидных

и имидазольных  групп в полимерной цепи. Таким

образом, в области концентраций, предшествующей перекрыванию макромолекулярных клубков, порядок величины  $\langle(\Delta c)^2\rangle$  растворов исследованных полимеров в первую очередь определяется характером межмолекулярных взаимодействий в растворе, а для систем с одинаковым типом взаимодействий флуктуация концентрации раствора полимера изменяется в пределах одного порядка с увеличением жесткости основной цепи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каллистов О. В., Кривобоков В. В., Калинина Н. А., Силинская И. Г., Кутузов Ю. И., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 968.
2. Каллистов О. В., Кузнецова Г. Б., Светлов Ю. Е., Калинина Н. А., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 458.
3. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров/Под ред. Лифшица И. М. М., 1981. С. 81.
4. Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 63.
5. Daoud M., Cotton J. P., Parnoux B., Jannink G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot G., de Gennes P. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 804.
6. Кузнецова Г. Б., Каллистов О. В., Калинина Н. А., Славина З. Н., Широкова Л. Г., Карчмарчик О. С., Нерепелкин К. Е., Сидорович А. В. // Хим. волокна. 1984. № 4. С. 28.
7. Эскин В. Е. // Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973.
8. Бацанов С. С. // Структурная рефрактометрия. М., 1959.
9. Котон М. М., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П., Силинская И. Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 532.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18.XI.1986

Ленинградский научно-исследовательский институт химических  
волокон и композиционных материалов

<sup>4</sup> Подиамиокислота ПАК АМ, полиамиды ПАБИ ПМ, ПАБИ и ПАБИ ПФ синтезированы в ЛениНИИ «Химволокно».