

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

Эскин В. Е., Киппер А. И.

В ряде публикаций [1–3] мы обсуждали значение квазиизогоризонтального участка (протяженностью c_0) в начале графиков светорассеяния $cH/I = M^{-1} + 2A_2(c - c_0)$ (c – весовая концентрация полимера в растворе, H – оптическая постоянная, I – избыточная интенсивность рассеянного света, A_2 – второй вириальный коэффициент, M – молекулярная масса) и в этой связи возможность извлечения новых данных о свойствах макромолекул (рис. 1).

В этом сообщении представлены данные о взаимосвязи между величинами c_0 и A_2 , а также о роли растворителя в формировании этой связи. Исследовали ПС ($M=1,9 \cdot 10^5$) и полинафтилметакрилат (ПНМА) с $M=3,9 \cdot 10^5$; первый – весьма слабо полярный полимер ($\mu=0,4 \text{ \AA}$), второй – более полярный ($\mu=1,4 \text{ \AA}$). ММ полимеров были выбраны так, чтобы количество звеньев в цепях ПС и ПНМА было одинаковым.

Как показано в первой части таблицы, для ПС наблюдается почти регулярное снижение характеристической вязкости $[\eta]$, параметра c_0 и

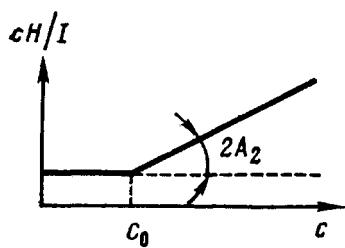


Рис. 1

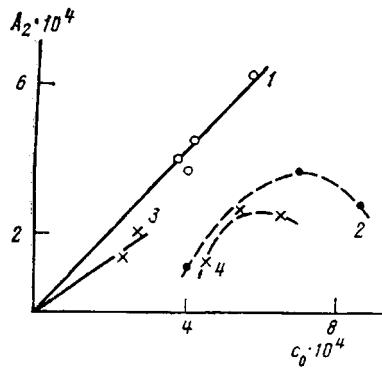


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость cH/I от c

Рис. 2. Соотношение между вторым вириальным коэффициентом A_2 и пороговой концентрацией c_0 для ПС в неполярных и слабополярных (1) или в сильнополярных растворителях (2), ПНМА в слабополярных (3) или сильно полярных растворителях (4)

величины A_2 с ростом μ растворителя. Отношения A_2/c_0 по этой подгруппе весьма близки, наибольшее понижение этой величины составляет лишь 7%, а $[\eta]$ в этом ряду снижается почти вдвое.

Во второй части данных для ПС следует отметить большие значения величин c_0 при сравнительно малых A_2 и заметное убывание величины A_2/c_0 . Заметим, что в первую подгруппу входят лишь неполярные и слабо полярные растворители с $\mu \leq 2,1 \text{ \AA}$, тогда как во вторую – растворители с $\mu > 2,1 \text{ \AA}$.

Для ПНМА следует отметить сравнительно малые значения c_0 в первой подгруппе и большие во второй. Величины A_2 здесь малы, а отношение A_2/c_0 сравнительно велико в первой подгруппе и умеренно во второй.

Более наглядное представление о ситуации можно получить из графика (рис. 2), который представляет расположение экспериментальных точек в плоскости $A_2 - c_0$. Две ветви графика для первых подгрупп направлены к началу координат. Правее находятся ветви, относящиеся ко вто-

**Параметры, характеризующие свойства растворов ПС и ПНМА
в различных растворителях**

Подгруппа	Растворитель	μ , Д	$[\eta]$, дл/г	$c_0 \cdot 10^4$, г/мл	$A_2 \cdot 10^4$	A_2/c_0
Полистирол						
1	Бензол	0	0,79	5,8	6,2	1,07
	Четыреххлористый углерод	0	0,71	4,2	4,5	1,07
	1,4-Диоксан	0,36	0,62	3,8	4,0	1,05
	Бутилхлорид	2,1	0,47	4,0	3,7	0,93
2	ДМФА	3,3	0,51	7,0	3,7	0,53
	МЭК	2,7	0,50	8,6	2,8	0,33
	Бутилэтилкетон	2,7	0,34	4,0	1,1	0,27
Полинафтилметакрилат						
1	1,2-Дихлорэтан	2,0	0,50	2,7	2,0	0,74
	1,4-Диоксан	0,36	0,44	2,3	1,4	0,61
2	Циклогексанон	2,8	0,53	5,4	2,6	0,48
	Ацетофенон	2,8	0,59	6,5	2,5	0,38
	ДМФА	3,3	0,46	4,5	1,3	0,29

рым подгруппам исследуемых полимеров. Здесь все растворители имеют большой дипольный момент и относятся к разряду плохих растворителей.

Сопоставление данных для двух полимеров по соответствующим подгруппам показывает, что значения A_2/c_0 для ПНМА можно в определенном смысле рассматривать как продолжение данных для ПС. Следует также отметить, что когда рассматриваются свойства двух полимеров в одинаковом растворителе, то относительные величины практически совпадают. Сопоставляя, в частности, по соответствующим подгруппам данные для двух полимеров, можно убедиться, что значения A_2/c_0 в одинаковой парной комбинации приводят к одному и тому же численному результату: (ПС — диоксан) : (ПС — ДМФА)=1,05 : 0,53=1,98, (ПНМА — диоксан) : (ПНМА — ДМФА)=0,61 : 0,25=2,40. Различие двух конечных величин составляет здесь 5%, что вполне укладывается в точность измерений.

Таким образом, отношения величин A_2/c_0 (иначе, второго вириального коэффициента и пороговой концентрации при измерении светорассеяния) для двух различных полимеров в двух растворителях (в данном случае это диоксан и ДМФА, десятикратно различающиеся по величине дипольного момента) оказываются одинаковыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е., Барановская И. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 533.
2. Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 10. С. 725.
3. Eskin V. E., Baranovskaya I. A., Khydaiberdiev U. S. // Polymer J. 1986. V. 18. № 11. P. 795.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1.III.1988