

УДК 541.64:539.199

## О КОНФОРМАЦИОННОМ ПЕРЕХОДЕ КЛУБОК-ГЛОБУЛА В РАСТВОРАХ ПОЛИСТИРОЛА<sup>1</sup>

© 1995 г. С. А. Вшивков, А. П. Сафонов

Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 28.11.94 г.

Методами точек помутнения, светорассеяния, калориметрии и по соотношению объемов сосуществующих фаз исследована фазовая диаграмма системы ПС-циклогексан. Показано, что пограничная кривая, определенная калориметрически со скоростью сканирования  $10^{-6}$  град/с, в области умеренно концентрированных растворов совпадает со спинодалью, а в области разбавленных растворов имеет горизонтальный участок при 303.86 К. На правой ветви спинодали в области умеренно концентрированных растворов при этой же температуре обнаружена точка перегиба. Особенности фазовой диаграммы обусловлены конформационным переходом клубок-глобула. Переход, наблюдаемый в диапазоне концентраций  $\Phi_2 < 5.5 \times 10^{-3}$ , происходит как в устойчивой (выше бинодали), так и в метастабильной (между бинодалью и спинодалью) областях и является фазовым переходом первого рода. Температура коллапса цепей не зависит от концентрации раствора.

Коллапсу полимерных цепей в растворах, или переходу клубок-глобула, посвящено значительное число как теоретических, так и экспериментальных работ. Впервые на возможность резкого уменьшения размеров макромолекул полимера в разбавленном растворе при температурах ниже  $\theta$ -температуры указано в работе [1]. Позднее этой проблемой занимались Птицын и Эйзнер [2, 3], Лифшиц, Гросберг и Хохлов [4 - 7], Де Жени [8, 9] и другие [10 - 12]. Согласно результатам теоретических исследований, в настоящее время в разбавленных растворах полимеров выделяют три области, в которых зависимость радиуса инерции макромолекулярного клубка  $R$  от молекулярной массы  $M$  и приведенной температуры  $\tau = (T - \theta)/\theta$  описывается различными уравнениями. В хорошем растворителе, т.е. при  $T > \theta$ ,  $R \sim M^{3/5}\tau^{1/5}$ , что отвечает конформации клубка. В  $\theta$ -условиях  $R \sim M^{1/2}$ , что соответствует невозмущенным размерам цепи. В плохом растворителе, т.е. при  $T < \theta$ ,  $R \sim M^{1/3}|\tau|^{-1/3}$ , что отвечает глобуллярной конформации макромолекул.

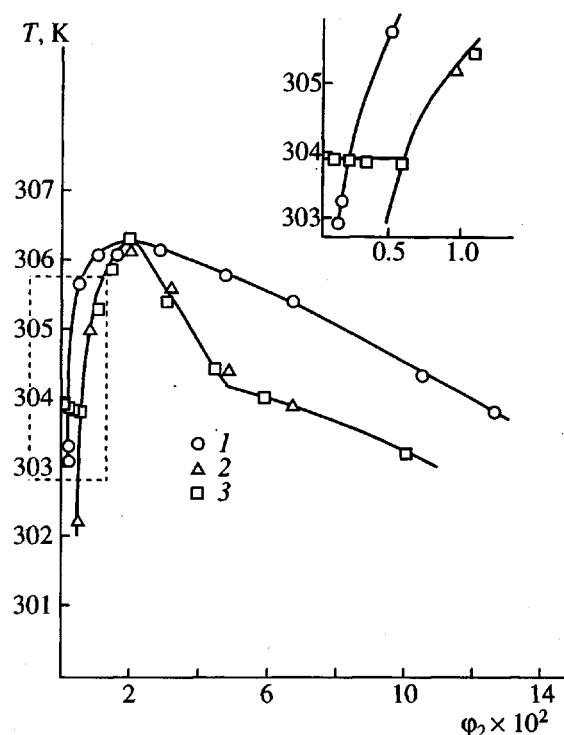
Для гибкоцепных макромолекул с бесконечно большой ММ переход от конформации клубка к конформации глобулы должен происходить в  $\theta$ -точке, а для полимеров с конечной молекулярной массой при более низкой температуре, которая может быть ниже ВКТР системы [12]. В этом случае температура коллапса цепей не зависит от концентрации разбавленного раствора. В работе [4] предсказано, что переход клубок-глобула должен проявляться и в концентрирован-

ных растворах полимеров, приводя к появлению точки перегиба на правой ветви кривой расслаивания при температуре коллапса макромолекул, поскольку выше и ниже этой температуры в разбавленной фазе находятся цепи в качественно различных конформациях.

Экспериментальные данные по обнаружению перехода клубок-глобула в разбавленных растворах полимеров противоречивы. Так, авторы [13 - 17], используя методы вискозиметрии и светорассеяния, не обнаружили каких-либо резких изменений в размерах макромолекул ниже  $\theta$ -температуры для системы ПС-циклогексан. Однако для этой же системы в работах [18 - 20], а также для систем полиакриловая кислота-диоксан [21] и ПС-диоктилфталат [22] с помощью методов светорассеяния, малоуглового рассеяния нейтронов и фотонно-корреляционной спектроскопии коллапс макромолекул был обнаружен. В этой связи необходимы дополнительные экспериментальные исследования. Поскольку, согласно теоретическим представлениям, переход клубок-глобула относится к фазовым переходам первого рода [6], а следовательно, должен сопровождаться скачкообразным изменением первых производных энергии Гиббса, таких как энталпия, энтропия и объем [6], представляет интерес применить к его исследованию термодинамический подход.

Цель настоящей работы – прямое исследование методом сканирующей калориметрии процесса фазового разделения в системе ПС-циклогексан и сопоставление полученных результатов с данными структурных методов.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-08973а).



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма ПС ( $M = 3.3 \times 10^6$ ) – циклогексан: 1 – бинодаль, определенная методом точек помутнения и по соотношению объемов сосуществующих фаз, 2 – спинодаль, определенная методом светорассеяния, 3 – пограничная кривая, определенная калориметрическим методом. На вставке показан участок, отмеченный штриховыми линиями.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образец ПС с  $M = 3.3 \times 10^6$  и степенью полидисперсности  $M_w/M_n < 1.06$  [23]. Растворы ПС в циклогексане приготавливали в запаянных стеклянных ампулах в течение 30 суток при 313 К. Бинодаль определяли методом точек помутнения [23], спинодаль – методом светорассеяния [24], критическую точку – методом светорассеяния и по соотношению объемов сосуществующих фаз [23, 25]. Калориметрические измерения проводили на калориметре Кальве МИД-200 с объемом рабочих камер  $100 \text{ см}^3$  и чувствительностью 0.22 В/Вт.

Критические параметры системы ПС ( $M = 3.3 \times 10^6$ ) – циклогексан

Метод	ВКТР, °C	$C_{2,kp}$ , г/дл
Точек помутнения	$33.0 \pm 0.1$	$2.0 \pm 0.2$
Измерения объемов сосуществующих фаз	$33.0 \pm 0.1$	$2.0 \pm 0.1$
Светорассеяния	$33.0 \pm 0.2$	$2.0 \pm 0.2$
Калориметрии	$33.15 \pm 0.05$	$2.0 \pm 0.2$

Специальное внимание было уделено выбору скорости сканирования температуры при калориметрических измерениях, которая должна быть существенно ниже характерной скорости структурных превращений в исследуемой системе. Согласно имеющимся в литературе оценкам [26], в области фазовой диаграммы вблизи критической точки скорость сканирования не должна превышать  $10^{-5}$  К/с. Для обеспечения этого условия применяли метод “пассивного” сканирования на калориметре МИД-200, который имеет раздельные системы терmostатирования массивного внутреннего ядра, содержащего калориметрические элементы, и внешней малоинерционной рубашки. Калориметр предварительно терmostатировали при температуре 313 К, которая выше ВКТР для системы ПС–циклогексан, после чего резко снижали температуру рубашки до 300 К и наблюдали медленное (в течение ~3 суток) снижение температуры ядра до этого уровня.

Начальную и конечную температуру выбирали с таким расчетом, чтобы, во-первых, при охлаждении точки, отвечающей составу системы, пересекала бинодаль, во-вторых, чтобы обеспечить близкое к линейному изменение температуры калориметрических ячеек со скоростью  $\sim 10^{-6}$  К/с в области фазового разделения. При этом измеряли дифференциальную термо-ЭДС  $\Delta$  между калориметрической ячейкой с исследуемой системой и ячейкой со стандартным веществом, одновременно фиксируя температуру ячеек. Регистрацию проводили непрерывно в течение нескольких суток. Температуру фазового разделения определяли по появлению особых точек на термограмме с точностью  $\pm 3 \times 10^{-2}$  К. Погрешность в определении теплового потока от калориметрических ячеек составляла  $\pm 10^{-6}$  Вт.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма системы ПС–циклогексан при объемной доле  $\phi_2$  ПС в диапазоне  $5.5 \times 10^{-4} - 1.08 \times 10^{-1}$ . Видно, что пограничная кривая 1, определенная методом точек помутнения, представляет собой типичную бинодаль для системы полимер–растворитель. Кривая 2, построенная по данным светорассеяния, является спинодалью. Кривая 3 – геометрическое место точек фазовых переходов, определенных калориметрическим методом, в областях разбавленных растворов с  $\phi_2 < 5.5 \times 10^{-3}$  имеет горизонтальный участок, а в более концентрированных растворах с высокой точностью совпадает со спинодалью. На правой ветви кривой имеется точка перегиба при температуре, соответствующей горизонтальному участку кривой 3. Все три кривые сходятся в критической точке системы, параметры которой приведены в таблице.

Видно, что критические параметры, найденные разными методами, очень хорошо совпадают.

Совпадение пограничной кривой, определенной калориметрически, со спинодалью в области умеренно концентрированных растворов обнаружено впервые. Это несколько неожиданно, тем более, что использованные при калориметрии скорости сканирования температуры на 3 порядка ниже, чем в методах точек помутнения и свето-рассеяния ( $\sim 10^{-3}$  К/с), в которых характерное время охлаждения было существенно ниже, чем характерное время фазовых превращений в системе [26]. Тем не менее на термограммах при температурах, соответствующих бинодали, никаких особенностей не наблюдалось, т.е. калориметрический метод не "почувствовал" бинодали системы. Возможно, что помутнение, фиксируемое визуально, вызвано образованием ассоциатов из слегка поджатых макромолекулярных клубков. Это не приводит к резкому изменению термодинамических свойств системы, которые испытывают скачок при пересечении спинодали, когда система теряет термодинамическую устойчивость. Является ли такое поведение типичным или это особенность системы ПС-циклогексан, можно выяснить только в результате дополнительных исследований на других системах.

Наличие на фазовой диаграмме горизонтального участка в области разбавленных растворов и точки перегиба при близкой температуре в области умеренно концентрированных растворов хорошо согласуется с фазовой диаграммой, предложенной Хохловым [5]; если предположить, что фазовый переход, наблюдаемый калориметрически в области разбавленных растворов, является переходом клубок-глобула. Именно коллаген полимерной цепи, происходящий при одной и той же температуре независимо от концентрации раствора [3, 4, 6, 7, 9, 20, 21], обнаружен для данной системы при  $303.86 \pm 0.03$  К в диапазоне концентраций  $\phi_2 < 5.5 \times 10^{-3}$ . Практически при такой же температуре наблюдалась точка перегиба на спинодали в области умеренно концентрированных растворов. Эту точку следует отличать от точки перегиба на правой ветви бинодали, обусловленной полимолекулярностью полимера [27 - 29]. В данном случае полимер обладал узким ММР, и появление точки перегиба на пограничной кривой связано с тем, что до и после точки перегиба конформации макромолекул в выделяющейся разбавленной фазе качественно различны. При концентрации раствора  $\phi_{2\text{кр}} < \phi_2 < 4.5 \times 10^{-2}$  в равновесии с умеренно концентрированным раствором находятся статистические клубки в плохом растворителе, а в более концентрированных растворах – глобулы макромолекул.

О различном характере процессов, протекающих при фазовом разделении разбавленных и

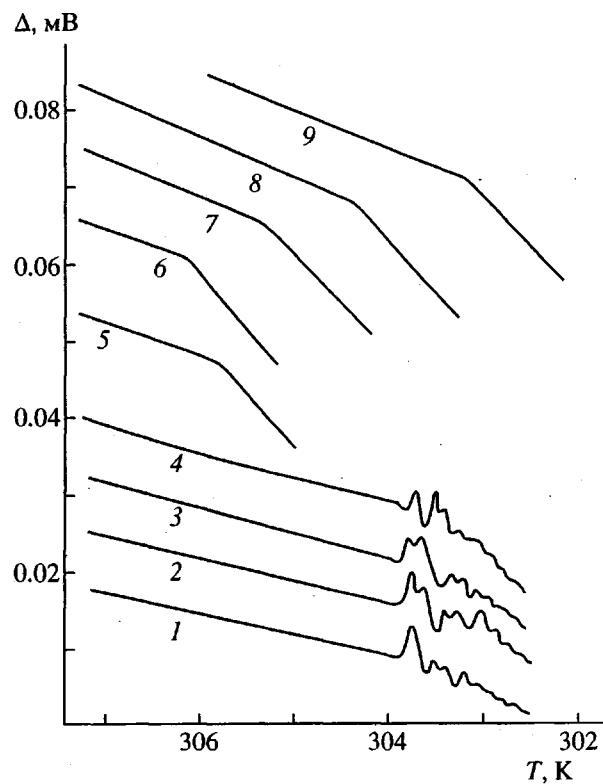


Рис. 2. Результаты сканирующей калориметрии растворов ПС с объемной долей полимера:  $5.5 \times 10^{-4}$  (1),  $1.6 \times 10^{-3}$  (2),  $2.9 \times 10^{-3}$  (3),  $5.5 \times 10^{-3}$  (4),  $1.46 \times 10^{-2}$  (5),  $2.0 \times 10^{-2}$  (6),  $2.99 \times 10^{-2}$  (7),  $4.33 \times 10^{-2}$  (8) и  $1.08 \times 10^{-1}$  (9).

умеренно концентрированных растворов, свидетельствует и разный вид термограмм, полученных методом калориметрии для растворов разной концентрации (рис. 2). На кривых термо-ЭДС растворов с  $\phi_2 > 5.5 \times 10^{-3}$  отсутствуют точки экстремумов и наблюдается резкий излом, отвечающий началу выделения новой фазы. Такой вид термограммы обусловлен тем, что хотя фазовое разделение жидкость–жидкость и является переходом первого рода, теплота, связанная с образованием новой фазы, выделяется не единовременно в момент пересечения пограничной кривой, а постепенно по мере смещения по ней и накопления все большего количества новой фазы. Такое изменение функций состояния вообще характерно для фазовых переходов первого рода, протекающих в закрытых системах [30]. При большей скорости сканирования температуры в силу неизбежного переохлаждения при пересечении пограничной кривой будет выделяться конечное количество новой фазы с конечным тепловым эффектом, который обычно и регистрируется при определении температуры фазового разделения в растворах стандартным методом ДСК [25].

Иной вид имеют термограммы, полученные для растворов с  $\phi_2 < 5.5 \times 10^{-3}$ , в которых происхо-

дит переход клубок-глобула. В этом случае на кривой термо-ЭДС наблюдаются ярко выраженные экстремумы, свидетельствующие о наличии теплоты перехода. Это обусловлено тем, что фазовый переход первого рода клубок-глобула происходит во всех макромолекулах независимо и одновременно во всем объеме раствора. Обращает на себя внимание немонотонность термограммы после точки фазового перехода, резко контрастирующая с плавным изменением термо-ЭДС как до точки перехода, так и после нее для более концентрированных растворов. Максимумы и минимумы на термограмме нерегулярно чередовались, постепенно затухая, на протяжении нескольких часов измерений в температурном интервале  $\sim 1$  К ниже точки перехода клубок-глобула. К сожалению, это приводит к неопределенности базовой линии термограммы после точки фазового перехода и не позволяет рассчитать теплоту перехода клубок-глобула количественно.

Из сопоставления положений линии перехода клубок-глобула и бинодали, представленных на рис. 1, следует, что разбавленные растворы концентрацией  $1 \times 10^{-3} < \phi_2 < 5.5 \times 10^{-3}$  мутнеют при температурах выше температуры коллапса цепей, а растворы с  $\phi_2 < 1 \times 10^{-3}$  при более низких температурах. Это свидетельствует о том, что переход клубок-глобула может наблюдаться не только в устойчивой области выше бинодали, как следует из теоретических расчетов де Женна и др. [9 - 12], но и в метастабильной области между бинодалью и спинодалью, что предсказывается в работе [7]. В области больших разбавлений при охлаждении сначала происходит коллапс изолированных клубков, а затем ассоциация глобул, приводящая к помутнению раствора. В менее разбавленных растворах, напротив, сначала образуются ассоциаты из макромолекулярных клубков, которые при дальнейшем понижении температуры переходят в глобулярную конформацию.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stockmayer W.H. // Makromol. Chem. 1960. V. 135. S. 54.
2. Птицын О.Б., Эйзнер Ю.Е. // Биофизика. 1965. Т. 10. № 3. С. 3.
3. Эйзнер Ю.Е. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 364.
4. Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2754.
5. Лишиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
6. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
7. Grosberg A.Yu., Kuznetsov D.V. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 4249.
8. Brochard F., De Gennes P.J. // Ferroelectrics. 1980. V. 30. № 1. P. 33.
9. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
10. Williams C., Brochard F., Frisch H.L. // Am. Rev. Phys. Chem. 1981. V. 32. № 2. P. 433.
11. Dayantis J. // Makromol. Chem. 1986. В. 187. № 5. S. 1035.
12. Sanchez J.C. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 4. P. 980.
13. Utracki L., Simha R. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 4. P. 1052.
14. Orafino T.A. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 3. P. 572.
15. Bauer D.R., Ullman R. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1979. V. 20. № 2. P. 297.
16. Miaki J., Fujita H. // Polym. J. 1981. V. 13. № 8. P. 749.
17. Perzynski R., Adam M., Delsanti M. // J. Phys. 1982. V. 43. № 1. P. 129.
18. Slagowski E., Tsai B., Mc Intyre D. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 3. P. 687.
19. Nierlich M., Cotton J.P., Farnoux B. // J. Chem. Phys. 1978. V. 64. № 4. P. 1379.
20. Swislow G., Sun S.T., Nishio J., Tanaka T. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. № 2. P. 796.
21. Cuniberti C., Bianchi U. // Polymer. 1974. V. 15. № 2. P. 346.
22. Stepanek P., Konak G. // Collect. Czechosl. Chem. Comm. 1985. V. 50. № 11. P. 2579.
23. Вшивков С.А., Тагер А.А., Гайфуллина Н.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 25.
24. Тагер А.А., Андреева В.М., Вшивков С.А., Терентьева В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 3. С. 205.
25. Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1991.
26. Анисимов М.А. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 114. № 2. С. 249.
27. Shultz A.R., Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 12. P. 4760.
28. Rehage G., Moller L., Ernst O. // Makromol. Chem. 1965. B. 88. S. 232.
29. Koningsveld R., Staverman J. // Polym. Phys. 1968. V. 2. № 1. P. 305.
30. Maderek E., Wolf B.A. // Polym. Bull. 1983. V. 10. № 9 - 10. P. 458.

**Coil–Globule Transition of Polystyrene in Solution****S. A. Vshivkov and A. P. Safronov***Ural State University  
pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia*

**Abstract** – Phase diagram of PS–cyclohexane system was examined using cloud point measurements, light scattering, calorimetry, and the ratio between the volumes of coexisting phases. It was found that the boundary curve determined calorimetrically at a scanning rate  $10^{-6}$  K/s coincides with the spinodal in the range of medium solution concentrations; for dilute solutions, the curve shows a horizontal portion at 303.86 K. In the range of medium solution concentrations, the right-hand branch of spinodal shows an inflection. The specific features of phase diagram are due to the coil–globule conformational transition. The transition, which is observed at  $\phi_2 < 5.5 \times 10^{-3}$ , takes place both in the stable (above the binodal) and metastable (between the binodal and spinodal) regions and is, in fact, a first-order phase transition. The temperature at which the chains collapse is independent of the concentration of solution.