

УДК 541.64:539.199:535.5

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АССОЦИАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ СВЕТА¹

© 1996 г. С.-С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Т. П. Брагина

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 07.12.95 г.

Рассмотрены подходы к количественной интерпретации результатов измерения рассеяния света растворами полимеров, образующих ассоциаты. Эти подходы использованы для получения молекулярно-массовых характеристик ПАН и его комплексов с карбонилами металлов молибдена и хрома в ДМФА и ДМСО. На основании экспериментальных данных сделаны выводы о степени полимолекулярности таких комплексов и их ассоциатов в различных условиях.

Цель настоящей работы – оценка информативности метода светорассеяния для характеристики молекулярно-массовых параметров ассоциатов макромолекул в растворе на примере ПАН и его комплексов с карбонилами металлов VI группы. Методики получения комплексов и результаты исследования их свойств описаны в работе [1]. Показано, что взаимодействие карбонилов Mo и Cr с ПАН в разбавленном растворе происходит путем обмена лигандов, и наиболее значимыми факторами при этом являются температура и УФ-облучение.

Поведение ПАН в растворе изучено довольно подробно [2, 4–7]. Даже в таких термодинамически хороших и сильно полярных растворителях, как ДМФА, ДМСО, ДМАА, полиакрилонитрил часто образует ассоциаты [3, 4], а при увеличении концентрации раствор превращается в гель. Есть данные о том, что ответственными за структурирование являются полярные нитрильные группировки [3]. В целом литературные данные свидетельствуют о том, что сильное взаимодействие макромолекул ПАН с молекулами растворителя не только способствует растворению, но может приводить к обратному эффекту, т.е. к формированию ассоциатов, возможно, включающих и молекулы растворителя. На размеры и структуру таких ассоциатов должны оказывать влияние структура макромолекул ПАН, их микротактичность и разветвленность, а также концентрация раствора и условия его приготовления. Этим, по-видимому, объясняется разноречивость данных о растворимости ПАН, в частности, о влиянии условий синтеза на растворимость и на зависимость характеристической вязкости от ММ [2, 4–7].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08558а).

В данной работе сделана попытка выяснить, как меняется структура ПАН в разбавленном растворе после иммобилизации того или иного количества гексакарбонила молибдена или хрома.

Задача заключалась в том, чтобы на основании экспериментальных данных по концентрационным и угловым зависимостям рассеяния света разбавленными растворами полимера, а также по величинам характеристической вязкости проследить изменение ММ и размеров ПАН в ДМФА и ДМСО в результате введения гексакарбонилов молибдена и хрома. Параллельно решалась и методическая проблема интерпретации угловых зависимостей светорассеяния, имеющих специфическую форму с сильной начальной кривизной, а также угловых зависимостей, полученных для очень высокомолекулярных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Молекулярная масса ПАН и его комплексов измерялась методом рассеяния света на фотогониодиффузометре “Fica” при длине волны $\lambda = 546$ нм в вертикально поляризованном свете. Калибровку прибора осуществляли по бензолу. Измерения выполняли при $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Фактор деполяризации был невелик (порядка 0.04), поэтому поправку на деполяризацию не делали.

ДМФА и ДМСО очищали двух-трехкратной перегонкой после предварительного высушивания над гидридом кальция. Содержание влаги в растворителях контролировали по методу Фишера перед каждой серией измерений. Оно не превышало 0.06 мас. %. Асимметрия рассеяния для чистых растворителей равна 1.02–1.03.

Начальная концентрация растворов – 0.3 г/дл. Растворы фильтровали через систему стеклянных фильтров G 4 и G 5. Фильтры и измерительные кюветы обеспыливали парами растворителя.

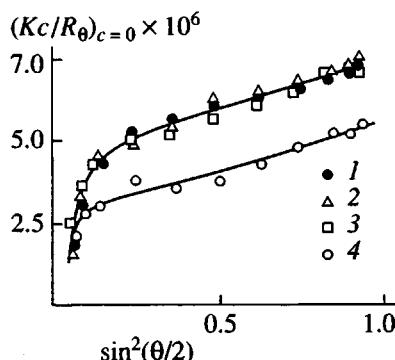


Рис. 1. Угловая зависимость K_c/R_θ для растворов ПАН в ДМФА (1–3) и в ДМСО (4). 1, 4 – исходный ПАН; 2, 3 – ПАН, облученный УФ-светом при 60°C (2) и при 20°C в течение 1 ч (3).

Потери при фильтровании растворов составляли не более 6%. Для каждого образца относительную интенсивность рассеяния R_θ измеряли не менее, чем при пяти концентрациях c в диапазоне угла рассеяния θ от 30° до 150° через каждые 15°. Данные экстраполировали на нулевые концентрацию и угол с помощью известного построения Зимма [8], откладывая измеренные значения K_c/R_θ в зависимости от $\sin^2\theta/2 + kc$. Здесь оптическая постоянная $K = 4\pi^2 n^2/\lambda^4 (dn/dc)^2$, для растворов ПАН в ДМФА $K = 0.24 \times 10^{-6}$, для системы ПАН–ДМСО $K = 0.0335 \times 10^{-6}$; k – постоянная, выбранная для удобства построения. Огибающая диаграммы Зимма при $\sin^2\theta/2 = 0$ для всех образцов является прямой, тангенс угла наклона которой дает значение второго вириального коэффициента A_2 . Огибающая при $c = 0$ представляет собой индикатрису – угловую зависимость рассеяния. Индикатрисы всех образцов приведены на рис. 1–3.

В специальных опытах исследовано влияние УФ-облучения и прогревания раствора ПАН при 60°C в течение 1 ч на параметры индикатрисы рассеяния. Согласно данным рис. 1, эти факторы, действующие на ПАН при комплексообразовании, не влияют на параметры индикатрисы. В дальнейшем для исходного ПАН в ДМФА использована обобщенная кривая, полученная на основании трех независимых серий измерений.

Инкремент показателя преломления измеряли на рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой. В ДМФА $dn/dc = 0.083$, в ДМСО – 0.031.

Характеристическую вязкость определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде при $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$.

Удельный парциальный объем \bar{V} измеряли пикнометрическим методом в термостатируемой

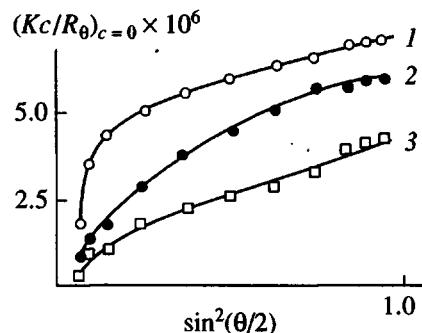


Рис. 2. Угловая зависимость K_c/R_θ для растворов ПАН (1) и его комплексов с карбонилом Мo (2, 3) в ДМФА. Содержание Мo в комплексе 1.2 (2) и 2.8 мас. % (3).

установке, снабженной катетометром. Для ПАН в ДМФА $\bar{V} = 0.920$, в ДМСО $\bar{V} = 0.811$.

Средневесовую ММ исходного ПАН также определяли в ДМФА методом приближения к равновесию (метод Арчибалда) на ультрацентрифуге МОМ-3180 (Венгрия). $\bar{M}_w = 1.6 \times 10^5$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1–3, полученные угловые зависимости относительной интенсивности рассеянного света различаются по форме и для растворов ПАН довольно сильно искривлены. Поэтому их количественная интерпретация затруднена. Вместе с тем они настолько сильно смешены относительно друг друга вдоль оси ординат, что качественный вывод о существенном росте ММ комплексов по мере увеличения содержания карбонила металла не вызывает сомнения. Этот факт наряду со слабым изменением характеристической вязкости, позволяет заключить, что с повышением содержания металла в комплексе возрастает плотность ассоциата. Форма индикатрис, приведенных на рис. 1–3, принципиально меняется по мере увеличения количества внедренного металла. Индикатрисы исходного образца и в ДМФА, и в ДМСО (рис. 1) имеют большой начальный наклон, который уменьшается с ростом угла рассеяния. Это затрудняет обычную процедуру определения ММ и размера растворенных частиц путем экстраполяции граничных участков индикатрис. С увеличением количества иммобилизованного металла вся индикатриса становится более плоской, смещающаяся при этом вниз (рис. 2 и 3). Соответственно подходы к количественной интерпретации угловых зависимостей для растворов исходного ПАН и для растворов его комплексов с карбонилами металлов рассмотрены ниже раздельно.

Анализу индикатрис с резким начальным наклоном посвящено много работ [9–20]. В них расчетным путем для модельных смесей, а также посредством экспериментального исследования реальных смесей показано, что кривые такого типа характерны только для бимодальных ММР с небольшой примесью высокомолекулярной узкодисперсной фракции – “микрогеля”. Объясняется это тем, что начальный наклон индикатрисы определяется полидисперсностью растворенного полимера. Впервые это было показано Бенуа [9], который проанализировал уравнение Дебая [21]

$$(Kc/R_\theta)_{c=0} = \frac{X^2}{2} [\exp(-X) + X - 1]^{-1} \quad (1)$$

($X = HR^2 \sin^2(\theta/2)$, где R^2 – средний квадрат радиуса инерции частиц и $H = (4\pi n_0/\lambda^2)^2$) и получил выражения для начальной касательной индикатрисы

$$\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{c=0} = \frac{1}{\bar{M}_w} + \frac{H\bar{R}_z^2}{3\bar{M}_w} \sin^2(\theta/2) \quad (2)$$

и для ее асимптоты

$$\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{c=0} = \frac{0.5}{\bar{M}_n} + \frac{H\bar{R}_w^2}{2\bar{M}_w} \sin^2(\theta/2) \quad (3)$$

Здесь \bar{M}_n и \bar{M}_w – среднечисленная и средневесовая ММ растворенных частиц, а \bar{R}_w^2 и \bar{R}_z^2 – средневесовой и z – средний квадраты радиусов инерции этих частиц. Из уравнения (3) следует, что если \bar{R}_w^2/\bar{M}_w не зависит от ММ (что справедливо для гауссовых клубков), то наклон асимптоты не зависит от ширины ММР. При этом же условии начальный наклон пропорционален коэффициенту полидисперсности \bar{M}_z/\bar{M}_w . Для унимодального ММР во всех случаях, имеющих реальный физический смысл, $\bar{M}_z/\bar{M}_w < \bar{M}_w/\bar{M}_n$. Зато для бимодального распределения, как видно из рис. 4, отношение \bar{M}_z/\bar{M}_w с ростом массовой доли “микрогеля” W изменяется немонотонно и становится много больше \bar{M}_w/\bar{M}_n при малом содержании “микрогеля”. Можно показать, что максимальное значение \bar{M}_z/\bar{M}_w зависит от разницы ММ фракции полимера M^I и “микрогеля” M^{II} . Если обозначить $M^I/M^{II} = \gamma$, то $W^{\max} = \gamma/1 + \gamma \approx \gamma$,

$$(\bar{M}_z/\bar{M}_w)^{\max} = (1 + \gamma)/4\gamma = 1/4\gamma \quad (4)$$

Таким образом, чем больше разница между ММ компонентов смеси, тем выше коэффициент полидисперсности \bar{M}_z/\bar{M}_w при очень небольших концентрациях микрогеля. Нужно отметить, что при этом влияние примеси на среднечисленную ММ и

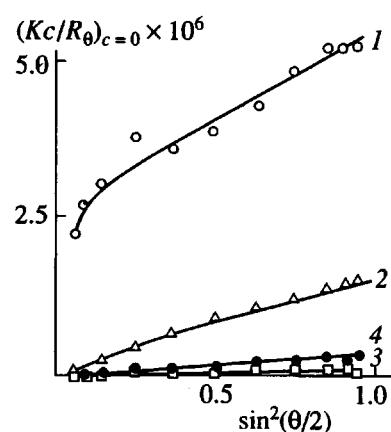


Рис. 3. Угловая зависимость Kc/R_θ для растворов ПАН (1) и его комплексов с карбонилом Сг (2–4) в ДМСО. Содержание Сг в комплексе 0.3 (2), 1.0 (3) и 2.8 мас. % (4).

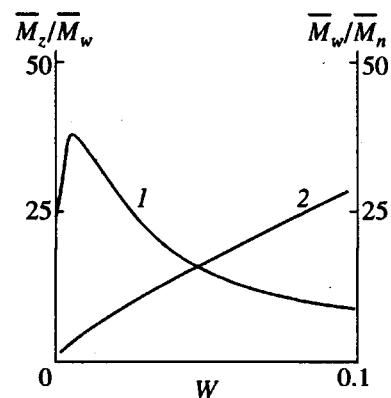


Рис. 4. Зависимости рассчитанных коэффициентов полидисперсности \bar{M}_z/\bar{M}_w (1) и \bar{M}_w/\bar{M}_n (2) от массовой доли W фракции “микрогеля” с $M^{II} = 15 \times 10^6$ в смеси с полимером с $M_n^I = 50 \times 10^3$, $\bar{M}_w^I = 100 \times 10^3$, $\bar{M}_z^I = 150 \times 10^3$.

на коэффициент полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n совсем незначительно. Отсюда ясно, что почти неизбежные примеси микрогеля в промышленных образцах весьма затрудняют применение метода светорассеяния для измерения ММ.

Полученная нами для исходного ПАН угловая зависимость интенсивности рассеяния с резким начальным наклоном является таким образом следствием того, что в области малых углов рассеяния от небольшого количества “микрогеля” соизмеримо с рассеянием от остальной части растворенного полимера. Поэтому, как указано выше, для бимодального распределения z – средние размеры R_z^2 , определяющие наклон начальной касательной, очень велики. С увеличением угла наблюдения растет внутренняя интерференция,

вклад рассеяния от "микрогеля" в общую интенсивность рассеяния уменьшается и становится незначительным. На этом основаны различные варианты моделирования индикатрисы рассеяния для растворов с небольшим (<1%) содержанием микрогеля.

В данной работе для анализа индикатрис исходного ПАН в ДМФА и ДМСО были выбраны развитые в работах [10] и [17] подходы, основанные на разных моделях и позволяющие получить максимум сведений о составе смеси.

В модели Ланге [10], рассматривается смесь, содержащая фракцию полимера с ММ M^I и весовой долей $(1 - W)$ и фракцию "микрогеля" с ММ M^{II} и весовой долей W . Зависимость внутренней интерференции рассеянного света от угла рассеяния описывается суперпозицией уравнений Дебая [21] (1), которые при $X < 0.5$ и $X > 6$ могут быть представлены соответственно в виде двух линейных приближений

$$\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{c=0}^{\text{нач}} = 1 + \frac{X}{3} \quad \text{при } \sin^2 \frac{\theta}{2} \rightarrow 0 \quad (2')$$

$$\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{c=0}^{\text{ак}} = \frac{X}{2} \left(1 + \frac{1}{X}\right) \approx \frac{X}{2} \quad \text{при } \sin^2 \frac{\theta}{2} \rightarrow 1 \quad (3')$$

Эти уравнения идентичны приведенным выше уравнениям (2) и (3) и отличаются только тем, что в них не определены типы усреднения входящих в них молекулярных параметров [9, 22].

Параметр X является критерием [10, 17, 23], позволяющим оценить интервал углов рассеяния, в котором возможно спрямление экспериментальных данных и соответственно оценка различных средних значений ММ и радиусов инерции частиц. В дальнейшем этот критерий был использован для оценки ММ комплексов. Здесь же он важен для определения интервалов углов, в которых преvalирует рассеяние от одного из компонентов.

При моделировании угловой зависимости рассеяния света для смеси высоко- и низкомолекулярной фракций Ланге [10] исходил из того, что для высокомолекулярной фракции $X > 6$ во всем доступном интервале углов, а для низкомолекулярной фракции $X < 0.5$. В этом приближении индикатриса рассеяния для фракции полимера описывается уравнением (2), а для "микрогеля" – уравнением (3).

Суммарная угловая зависимость рассеяния для смеси имеет вид

$$\frac{R_\theta}{Kc} = M_w^I (1 - W) \left[1 - \frac{H\bar{R}_z^{2I} \sin^2 \frac{\theta}{2}}{3} \right] + \frac{M_w^{II} 2W}{\bar{R}_w^{2II} \sin^2 (\theta/2)} \quad (5)$$

Уравнение (5) позволяет рассчитать \bar{M}_w , W и $(1 - W)$, а также \bar{R}_w^2 / \bar{M}_w , если принять, что полимер и "микрогель" имеют один и тот же химический состав, в обеих фракциях макромолекулы имеют конформацию гауссовых клубков, т.е. \bar{R}_w^2 / \bar{M}_w и \bar{R}_z^2 / \bar{M}_z не зависят от ММ, основная фракция (полимер) имеет наиболее вероятное распределение, т.е. $\bar{M}_n : \bar{M}_w : \bar{M}_z = 1 : 2 : 3$. В основе расчета лежит преобразование уравнения (5) к виду

$$\begin{aligned} \frac{R_\theta \sin^2 \theta/2}{Kc} &= \bar{M}_w^I (1 - W) \sin^2 \theta/2 + \\ &+ \bar{M}_w^I (1 - W) \frac{H\bar{R}_z^{2I}}{3} \sin^4 \frac{\theta}{2} + \frac{2W}{H\bar{R}_w^{2II}/\bar{M}_w^{II}} \end{aligned} \quad (6)$$

Начальная касательная отсекает на оси ординат отрезок, равный $A' = \frac{2W}{H\bar{R}_w^{2II}/\bar{M}_w^{II}}$ (рис. 5а). Следующий шаг мы осуществляли путем построения зависимости

$$\frac{R_\theta}{Kc} - \frac{A'}{\sin^2 \theta/2} \quad \text{от } \sin^2 \theta/2$$

Из полученных значений $\bar{M}_w^I (1 - W)$ (отрезок, отсекаемый на оси ординат на рис. 5б) и $\bar{M}_w^I (1 - W) H\bar{R}_z^{2I} / \bar{M}_w^I$ (начальный наклон графика) находим $\frac{1 - W}{\bar{R}_z^{2I} / \bar{M}_w^I}$ и $\frac{W}{\bar{R}_w^{2II} / \bar{M}_w^{II}}$. При условии, что компоненты имеют конформацию гауссового клубка и ММР фракции полимера является наиболее вероятным, $\bar{R}_w^2 = \bar{R}_z^2 / 1.5$, $\bar{R}_w^{2I} / \bar{M}_w^I = \bar{R}_w^{2II} / \bar{M}_w^{II}$. Это дает возможность рассчитать W , \bar{M}_w^I и $\bar{R}_w^2 / \bar{M}_w^I$. Результаты расчета представлены в табл. 1.

Второй способ основан на описании индикатрисы для смеси полимера с "микрогелем" (при $W \ll 1$) уравнением гиперболы [17]

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{A_0 + B_0 \sin^2 \theta/2 + C_0 \sin^4 \theta/2}{1 + D_0 \sin^2 \theta/2} \quad (7)$$

Этот способ, как и предыдущий, предполагает независимость рассеяния света компонентами при бесконечном разбавлении раствора. Поэтому компоненты вносят вклады в индикатрису рассеяния пропорционально своим весовым долям. В отличие от предыдущего случая здесь учитывается

только начальная часть индикатрисы, описываемая уравнением (2)

$$\frac{R_\theta}{Kc} = \frac{\bar{M}_w^I(1-W)}{1+H\bar{R}_z^{2I}\sin^2\theta/2} + \frac{\bar{M}^{II}W}{1+H\bar{R}^{2II}\sin^2\theta/2} \quad (8)$$

Из выражений (7) и (8) определяются коэффициенты уравнения (7):

$$A_0 = \frac{1}{\bar{M}_w}, \quad B_0 = \frac{H\bar{R}_z^{2I} + \bar{R}^{2II}}{3\bar{M}_z}, \quad C_0 = H\frac{\bar{R}_z^{2I}\bar{R}^{2II}}{9\bar{M}_w}$$

$$D_0 = H\frac{\bar{M}_w^I(1-W)\bar{R}^{2II} + \bar{M}^{II}W\bar{R}_z^{2I}}{3\bar{M}_w},$$

$$B_0 - A_0 D_0 = H\frac{\bar{R}_z^2}{3\bar{M}_w}$$

Характеристики компонентов исследуемой смеси, рассчитанные вторым способом, приведены в табл. 1.

Нас в первую очередь интересовали характеристики основного компонента – полимера. Результаты их расчета по первому и второму способам согласуются между собой. Однако есть различия для растворов в ДМСО и в ДМФА: ММ полимерной фракции в ДМСО в 1.6–1.7 раз выше, чем в ДМФА, z – средние размеры приблизительно одинаковые, а соответственно параметр R^2/M в случае ДМСО меньше, чем для ДМФА. Последнее указывает на относительно большую плотность клубков в ДМСО. Все эти данные свидетельствуют о том, что ПАН в ДМСО ассоциирует. Этот факт согласуется с выводами работы [2], в которой показано, что образующиеся в ДМСО ассоциаты обратимо разрушаются только при 140°C.

ММ исходного образца ПАН, полученная из данных светорассеяния, сопоставлена нами с ММ, измеренной методом приближения к равновесию в ультрацентрифуге, а также с рассчитанной из характеристической вязкости.

По седиментационным данным средневесовая ММ равна 1.6×10^5 , что несколько ниже \bar{M}_w , рас-

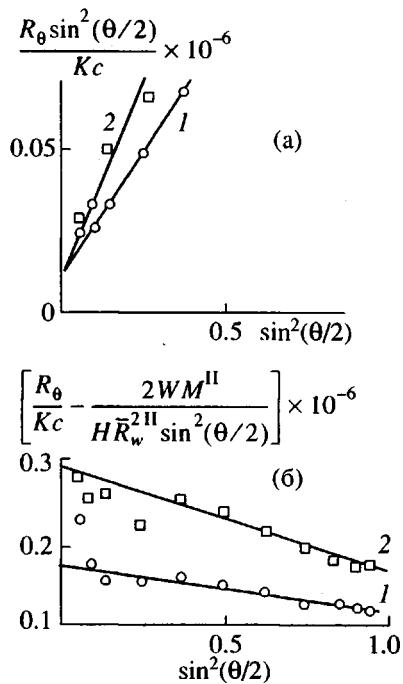


Рис. 5. Угловые зависимости $\frac{R_\theta \sin^2(\theta/2)}{Kc}$ (а) и $\frac{R_\theta}{Kc} - \frac{2WM^{II}}{H\bar{R}_w^{2II}\sin^2(\theta/2)}$ (б) для ПАН в ДМФА (1) и в ДМСО (2). Пояснения в тексте.

считанной по данным светорассеяния (табл. 1). Для определения ММ из характеристической вязкости мы выбрали два уравнения, калибровка которых осуществлялась по данным рассеяния света [4, 7]. При $[\eta] = 1.77$ дл/г, согласно работе [7], $\bar{M}_w = 1.4 \times 10^5$. В этой работе зависимость $[\eta] = 2.43 \times 10^{-4} M^{0.75}$ дл/г установлена для нефракционированных образцов ПАН, синтезированных в растворе [10]. В работе [4] зависимости $[\eta] = 4.29 \times 10^{-4} M^{0.71}$ дл/г и $\bar{R}_z^2 = 0.127 M^{0.62} \text{ \AA}^2$ получены для фракций ПАН, синтезированных методом осадительной радикальной полимеризации. По

Таблица 1. Молекулярно-массовые и конформационные параметры ПАН в ДМФА и ДМСО, рассчитанные по уравнениям (6) и (8)

Раство- ритель	Урав- нение	$\bar{M}_w \times 10^{-6}$	$\bar{M}_w^I \times 10^{-6}$	$\bar{R}_z^2 \times 10^{-6}, \text{ \AA}^2$	$\bar{R}_z^{2I} \times 10^{-6}, \text{ \AA}^2$	$\bar{R}_z^{2II} \times 10^{-6}, \text{ \AA}^2$	$\bar{R}_z^2 / \bar{M}_w, \text{ \AA}^2$	$\bar{R}_z^{2I} / \bar{M}_w^I, \text{ \AA}^2$	$\bar{R}_z^{2II} / \bar{M}_w^I, \text{ \AA}^2$	W
ДМФА	(6)		0.178		0.860			0.48	0.32	0.017
	(8)	2.065	0.171	59.600	0.107	63.300	20.800	60.62	0.42	
ДМСО	(6)		0.305		0.100			0.333	0.250	0.16
	(8)	3.330	0.272	66.100	0.103	72.000	19.800	0.380	0.250	

Таблица 2. Молекулярно-массовые параметры ПАН и его комплексов с карбонилами Mo и Cr

Образец*	Содержание металла в комплексе, мас. %	[η], дл/г	$A_2 \times 10^4$, см ³ моль г	$\bar{M}_n \times 10^{-6}$, г моль	\bar{R}_w^2 , $\frac{\text{см}^2}{\bar{M}_w}$ моль г	$\bar{M}_w \times 10^{-6}$, г моль	\bar{R}_z^2 , $\frac{\text{см}^2}{\bar{M}_w}$ моль г	$(\sin^2 \theta/2)^I$	$(\sin^2 \theta/2)^{II}$	$\bar{R}_z^2 / \bar{R}_w^2$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
ДМФА											
1	0	—	11.7	0.11	0.63	2.86	9.9	0.002	0.37	15.7	26.5
2	0	—	11.7	0.09	0.32	0.18	0.48	0.540	9.67	1.5	2.0
3	1.2 Mo	2.12	2.3	0.12	0.42	3.57	3.08	0.004	0.37	7.3	28.6
4	2.8 Mo	2.00	1.5	0.25	0.43	5.26	1.70	0.005	0.06	4.0	21.0
ДМСО											
5	0	—	7–10	0.19	0.49	3.33	7.00	0.002	0.32	14.4	15.9
6	0	—	7–10	—	0.25	0.30	0.37	0.380	7.00	1.5	—
7	1.1 Mo	—	0.5	1.42	0.20	—	0.31	—	—	1.5	—
8	0.3 Cr	2.4	0.2	1.43	0.20	133.0	0.47	0.001	0.02	2.35	93.0
9	1.0 Cr	2.1	0.1	6.75	0.01	—	0.07	—	—	7.0	—
10	2.2 Cr	1.85	0.1	4.17	0.04	—	0.12	—	—	3.0	—

этим уравнениям $\bar{M}_n = 0.124 \times 10^6$ и $\bar{R}_z^2 = 0.0338 \times 10^6 \text{ \AA}^2$. Обе величины, особенно последняя, ниже измеренных в настоящей работе. Однако данные вискозиметрии обрабатывали без учета полидисперсности. Принимая во внимание это обстоятельство, а также все допущения, сделанные при обработке данных светорассеяния, соответствие между результатами следует признать удовлетворительным.

Переходя к оценке ММ комплексов с карбонилами металлов, прежде всего надо рассмотреть сильный сдвиг индикаторис вниз по мере увеличения содержания металла, а также заметное уменьшение их кривизны. Единственным объяснением этому является повышение ММ комплекса. Происходит оно с включением "микрогеля" или без него, не играет роли, поскольку как в том, так и в другом случае нивелируется различие ММ основной фракции и фракции "микрогеля", обусловливающее резкую кривизну начальной части индикаторисы.

При сильном увеличении ММ для количественной интерпретации индикаторис особое значение приобретают критерии, позволяющие выбрать интервал углов рассеяния, в котором можно пользоваться линейной экстраполяцией (уравнение (2)) или уравнение (3)) для оценки соответственно \bar{M}_w и \bar{R}_z^2 или \bar{M}_n и \bar{R}_w^2 . Таким критерием является величина X (уравнение (1)). Согласно изложенному выше линейная экстраполяция с наименьшей погрешностью в области начальной касательной

осуществляется в интервале углов, определяемом условием

$$\sin^2 \theta/2 < \frac{0.5}{H \bar{R}_z^2} \quad (9)$$

в области асимптоты – при

$$\sin^2 \theta/2 > \frac{6}{H \bar{R}_w^2} \quad (10)$$

В табл. 2 представлены соответствующие граничные величины $(\sin^2 \theta/2)^I$ и $(\sin^2 \theta/2)^{II}$. При их расчете были взяты ориентировочные значения \bar{M} и R^2 , найденные соответственно по начальным касательным и по асимптоте. Из полученных критериев видно, что для всех исследованных образцов комплексов значимыми являются параметры асимптоты, а не параметры начальной касательной. Для сравнения в табл. 2 приведены аналогичные данные для исходных образцов 1 и 5, а также для полимерной части (образцы 2 и 6). Из этих данных ясно, что для смеси полимера со следами "микрогеля" принятые критерии, по-видимому, нельзя использовать, что неудивительно, так как индикаториса в данном случае перестает описываться уравнением (1).

Таким образом, согласно полученным критериям, надежными для комплексов являются во всех случаях среднечисленные ММ и конформационные параметры \bar{R}_w^2 / \bar{M}_w , независимые от полидисперсности. Приведенные в табл. 2 значения

\bar{M}_w и \bar{R}_w^2/\bar{M}_w следует рассматривать как приближенные.

Из табл. 2 видно, что в ДМСО ассоциация комплексов, как и исходного ПАН, проявляется в большей степени. Так, в случае комплексов с карбонилом молибдена при почти одинаковом содержании металла ММ в ДМСО на порядок выше, чем в ДМФА. Однако вопрос о связи комплексообразующих свойств карбонилов различных металлов с ММ и конформационными параметрами комплексов нуждается в дополнительном исследовании. Вместе с тем наблюдаются некоторые общие закономерности, на которых следует остановиться подробней.

Существуют общие зависимости второго вириального коэффициента A_2 , а также конформационного параметра \bar{R}_w^2/\bar{M}_w от ММ. Отношение \bar{M}_w/\bar{R}_w^2 в известной мере характеризует плотность клубка и, согласно полученным результатам, плотность клубка комплекс-ассоциат растет с увеличением ММ в первом приближении независимо от природы связующих сил. Важно лишь число связанных макромолекул. Здесь напрашивается аналогия со сшиванием. Однако полученные значения \bar{M}_w не укладываются в концепцию простого сшивания макромолекул – они слишком велики. Рассмотрим этот вопрос подробней.

Под простым сшиванием мы понимаем процесс, при котором вероятность участия макромолекулы в межмолекулярной сшивке пропорциональна ее ММ; иначе говоря, каждое звено любой макромолекулы имеет равную вероятность участвовать в образовании центра ветвления. Эта вероятность характеризуется долей звеньев q , образующих сшивки между макромолекулами. Изменение молекулярно-массовых характеристик и параметры точки начала гелеобразования в процессе такого сшивания описываются уравнениями [24–26]

$$\bar{M}_n = \frac{\bar{M}_{n_0}}{1 - q\bar{M}_{n_0}/2\bar{M}_0}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\bar{M}_{w_0}}{1 - q\bar{M}_w/M_0}$$

Здесь M_0 – ММ звена, \bar{M}_{w_0} и \bar{M}_{n_0} – средневесовая и среднечисленная ММ исходного ПАН.

Из этих соотношений видно, что в критической точке гелеобразования, в которой $\bar{M}_w \rightarrow \infty$, $q^{kp} = M_0/\bar{M}_w$, а значение $M_n^{kp} = \frac{\bar{M}_{n_0}}{1 - \bar{M}_{n_0}/2\bar{M}_w}$ зависит от полидисперсности исходного полимера.

Максимальное возрастание \bar{M}_n будет тогда, когда исходным является монодисперсный полимер.

В этом случае $\bar{M}_n^{kp} = 2\bar{M}_n$. Для исходного наиболее вероятного ММР $\bar{M}_n^{kp} = 1.33\bar{M}_n$. Возрастание же \bar{M}_n в десятки раз, как это наблюдается в данной работе, является прямым указанием на нарушение закономерностей простого сшивания.

Чтобы понять причины такого нарушения, целесообразно рассмотреть противоположный случай, когда участие макромолекул в межмолекулярном сшивании полностью не зависит от степени полимеризации. Подобная ситуация была рассмотрена на примере сшивания макромолекул по одной из концевых групп f -функциональным сшивющим агентом [27, 28]. При таком “кратном” сшивании среднечисленная ММ растет в f раз, дисперсия также увеличивается в f раз

$$\sigma_n^2 = f\sigma_n^2,$$

а коэффициент полидисперсности уменьшается

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1 + \frac{\bar{M}_{w_0}/\bar{M}_{n_0} - 1}{f}$$

Гель в данном случае вообще не образуется, и реакция завершается после исчерпания функциональных групп; приведенные выше молекулярно-массовые характеристики относятся к конечному продукту реакции.

Таким образом, в принципе существует такой механизм сшивания, при котором полидисперсность уменьшается и исключается образование геля. Можно предположить, что между рассмотренными крайними случаями существуют промежуточные, в которых реакционная способность макромолекул в реакциях межмолекулярного сшивания нелинейно зависит от ММ, например, растет слабее, чем ММ. Тогда следует ожидать более медленного возрастания полидисперсности с увеличением доли сшитых звеньев

$$q = 2(1/\bar{M}_{n_0} - 1/\bar{M}_n)$$

Соответственно и сдвиг точки гелеобразования произойдет в сторону больших значений q и \bar{M}_n . Естественной причиной такого относительного снижения реакционной способности в процессе межмолекулярного сшивания является сдвиг равновесия между конкурирующими реакциями внутри- и межмолекулярного сшивания. Такой сдвиг может произойти вследствие устойчивых локальных изменений плотности функциональных групп (в данном случае звеньев цепи), зависящих от ММ полимера. Если реагентами в реакции сшивания являются звенья гауссовых клубков, то вероятность внутримолекулярных реакций не зависит от ММ и число межмолекулярных контактов прямо

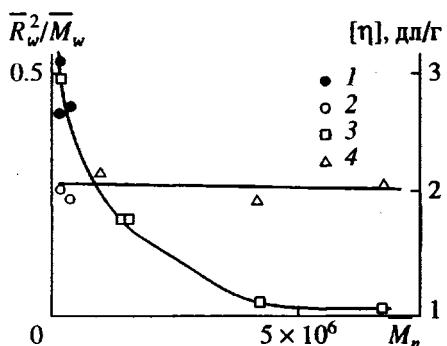


Рис. 6. Зависимость \bar{R}_w^2/\bar{M}_w (1, 3) и $[\eta]$ (2, 4) от \bar{M}_n для ПАН и его комплексов в ДМФА (1, 2) и в ДМСО (3, 4).

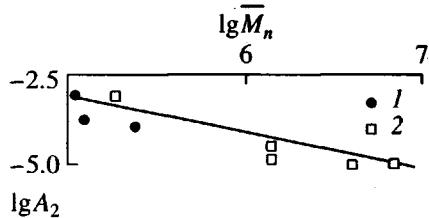


Рис. 7. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 от \bar{M}_n для ПАН и его комплексов в ДМФА (1) и в ДМСО (2).

пропорционально ММ. Это обусловлено тем, что для гауссовых клубков наибольшую вероятность контактов имеют звенья, расстояние между которыми вдоль цепи равно размеру статистического сегмента [29]. Как только конформация клубка начинает отклоняться от гауссовой, эта закономерность нарушается. Если такое нарушение происходит вследствие ветвления или сшивания макромолекул, то плотность звеньев в пределах клубка увеличивается и, таким образом, увеличивается вероятность внутримолекулярных контактов. Зависимость этой вероятности от ММ в данном случае является естественным следствием закономерностей самого сшивания. Поскольку число межмолекулярных контактов пропорционально ММ, в первую очередь контактируют самые высокомолекулярные макромолекулы. Как только реализуется прочный контакт (химическая или физическая связь) между макромолекулами, ситуация меняется, поскольку возрастает плотность "своих" звеньев в клубке. Равновесие сдвигается в сторону внутренних контактов, что еще больше увеличивает плотность, и так далее. Так, зависимость между числом межмолекулярных контактов и ММ становится слабее. Следствием этого является относительное увеличение вероятности участия в межмолекулярных сшивках более коротких макромолекул и рост среднене-численной ММ.

Здесь мы не касаемся влияния концентрации полимера в реакционной среде. По мере разбавления уменьшается вероятность межмолекулярных контактов. Но само по себе это не нарушает прямой пропорциональности между молекулярным весом и реакционной способностью в межмолекулярных реакциях.

Рассматриваемое в данной работе сшивание является результатом наложения двух процессов — комплексообразования и ассоциации за счет ди-поля-дипольных взаимодействий нитрильных групп. Известно, что повышение концентрации ПАН как в ДМФА, так и в ДМСО приводит к образованию геля. Нечто подобное, по-видимому, происходит и в разбавленных растворах при росте локальной концентрации за счет сшивания карбонилами металлов: при достижении определенной концентрации в пределах клубка реализуются условия локального гелеобразования. Наглядным подтверждением этому служит зависимость величины \bar{R}_w^2/\bar{M}_w от \bar{M}_n , увеличивающейся в ходе сшивания (рис. 6). Такое уменьшение \bar{R}_w^2/\bar{M}_w (или повышение плотности клубка) следует ожидать и в пределах самого образца. Это подтверждается уменьшением ширины распределения по размерам, которую можно оценить как отношение величин \bar{R}_z^2 и \bar{R}_w^2 (табл. 2). К сожалению, эксперимент не дает оснований судить достаточно надежно о ширине ММР. Однако приблизительные оценки, во всяком случае, не указывают на сужение ММР.

Таким образом, размеры ассоциатов растут медленнее их ММ. Это и является причиной смещения равновесия между внутри- и межмолекулярными реакциями в сторону первых с повышением ММ и, как следствие этого, к нарушению пропорциональности между числом контактов макромолекул и их ММ. Соотношение между вторым вириальным коэффициентом A_2 и \bar{M}_n , а также \bar{R}_w^2/\bar{M}_w в первом приближении не зависит от природы комплекса. Зависимость A_2 от ММ описывается уравнением $A_2 \sim M^{-1.1}$ (рис. 7). Для гауссовых клубков в хорошем растворителе показатель степени при M обычно лежит в интервале $-0.2 \dots -0.4$. Это следует из постоянства величины $A_2 M / [\eta]$ [23, 30, 31] и из того, что для гауссова клубка в хорошем растворителе $[\eta] M^{0.6} \dots M^{0.8}$. Поскольку, как показано в настоящей работе, характеристическая вязкость комплексов практически не зависит от ММ, обратная пропорциональность между A_2 и \bar{M}_n укладывается в рамки существующих представлений. Это еще один независимый показатель специфического поведения комплексов в растворе, которое в целом коррелирует с

тем, что величины $A_2 M$ и $[\eta]$ пропорциональны объему частицы в растворе и обратно пропорциональны их ММ, а их отношение несет информацию о форме частицы и о термодинамике системы. Для гауссовых клубков в хорошем растворителе это отношение составляет 1–1.4, для комплексов ПАН оно на ~1 порядок меньше. Возможно, это обусловлено тем, что при измеренных больших значениях \bar{M}_n величина A_2 ничтожно мала, хотя и положительна. Как известно [23], при приближении к θ -точке $A_2 \rightarrow 0$, а $[\eta]$ сохраняет конечную величину, поэтому их отношение должно стремиться к нулю.

Таким образом, растворы комплексов – ассоциатов ПАН с карбонилами металлов VI группы проявляют некоторые специфические свойства, связанные с увеличением плотности клубков. При этом, однако, закономерная зависимость указанных свойств от ММ не противоречит существующим представлениям о растворах полимеров. Выявленное отличие формирования комплексов от простого сшивания позволяет сделать вывод о существенной роли внутримолекулярного сшивания (или гелеобразования) конкурирующего с межмолекулярным, и о нелинейном возрастании доли внутримолекулярно спищих звеньев с ростом ММ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Логинова Т.П., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Езерницкая М.Г., Дюмаева И.В., Локшин Б.В., Лепенкина О.Л., Виноградова С.В. // Металлоорганическая химия. 1990. Т. 3. № 2. С. 448.
- Chiang R., Staffer J.C. // J. Polym. Sci. A-2. 1967. V. 5. № 1. P. 101.
- Krigbaum W.R., Tokita N. // J. Polym. Sci. 1960. V. 43. № 136. P. 467.
- Kamide K., Kobayashi H., Miyazaki J., Nakayama Ch. // Chem. of High Polymers. 1967. V. 24. P. 679.
- Peebles L.H. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 1. P. 361.
- Onyon P.F. // J. Polym. Sci. 1959. V. 37. № 131. P. 315.
- Cleland R.L., Stockmayer W.H. // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. № 86. P. 473.
- Zimm B. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 1099.
- Benoit H. // J. Polym. Sci. 1953. V. 11. № 5. P. 507.
- Lange H. // Kolloid Z. Polym. 1970. B. 240. S. 747.
- Gruber E., Schurz J. // Angew. Makromol. Chem. 1973. B. 29/30. S. 121.
- Burchard W. // Int. Symp. on Macromolecular Chemistry. Prague, 1965. P. 560.
- Strazielle C. // Makromol. Chem. 1969. B. 119. S. 50.
- Francuskievicz F., Glockner G. // Acta Polymerica. 1986. B. 37. № 7. S. 446.
- Francuskievicz F., Glockner G. // Acta Polymerica. 1979. B. 30. № 4. S. 204.
- Guinier A., Fournet G. Small Angle X-Ray Scattering. New York: Wiley, 1955.
- Prochazka O., Tuzar Z., Kratochvil P. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. № 9. S. 2097.
- Эскин В.Е., Окунева М.Г. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 7. С. 1532.
- Эскин В.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 9. С. 699.
- Эскин В.Е. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1968.
- Debge P. // J. Appl. Phys. 1944. V. 15. P. 338; J. Phys. Coll. Chem. 1947. V. 51. P. 18.
- Loucheux C., Weill G., Benoit H. // J. Chim. Phys. 1958. V. 55. P. 540.
- Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.
- Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
- Beasley J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 24. P. 6123.
- Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
- Schaefgen J., Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 8. P. 2709.
- Андрюанов К.А., Павлова С.А., Твердохлебова И.И., Завин Б.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 10. № 1. С. 16.
- Jacobson H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 1600.
- Orofino T.A., Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1067.
- Yamarawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: 1971.

Studying the Association of Macromolecules by Light Scattering

S.-S. A. Pavlova, L. V. Dubrovina, and T. P. Bragina

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—Approaches to quantitative interpretation of the results of light scattering from solutions of polymers forming associates are discussed. Using approaches, we determined the molecular mass characteristics of PAN and its complexes with molybdenum and chromium carbonyls in DMF and DMSO. Resting on the experimental data, we assessed the degree of polymolecularity of these complexes and their associates.