

УДК 541.64:535.5:532.54

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, ДИНАМО- И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОМЕРА НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА В МЕТАКСИЛОЛЕ<sup>1</sup>

© 1998 г. А. В. Лезов\*, А. Б. Мельников\*, Е. И. Рюмцев\*, Е. А. Лысенко\*\*,  
К. Н. Бакеев\*\*, W. J. MacKnight\*\*\*, А. Б. Зезин\*\*, В. А. Кабанов\*\*

\*Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета  
198904 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Ульяновская ул., 1

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

\*\*\*University of Massachusetts  
Amherst, Massachusetts, USA, 01003

Поступила в редакцию 28.08.97 г.

Принята в печать 22.10.97 г.

Исследованы гидродинамические, динамо- и электрооптические свойства иономера – сульфирированного полистирола, содержащего 1.35 мол. % натрийсульфонатных групп, в *m*-ксилоле. Обнаружено, что в отличие от полистирола коэффициент седиментации иономера возрастает при увеличении концентрации раствора. Показано, что концентрационные зависимости приведенной вязкости, коэффициентов поступательной диффузии и седиментации иономера могут быть описаны в рамках модели “открытой” ассоциации. Установлено, что электрическое двойное лучепреломление в растворах иономеров вызвано ориентацией асимметричных по форме мультиплетов ионогенных групп.

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–8] исследовано поведение иономеров на основе сульфирированного ПС в малополярных органических растворителях. Обнаружено, что внутрицепная ассоциация ионогенных групп вызывает компактизацию молекул иономера. Увеличение концентрации раствора сопровождается межцепной ассоциацией ионогенных групп и образованием агрегатов, состоящих из двух и более иономерных молекул. Равновесная структура, размеры и форма иономерных ассоциатов к настоящему времени подробно изучены теоретически [9, 10] и в меньшей мере экспериментально [5, 6, 8].

В настоящей работе комплекс методов молекулярной гидродинамики и оптики впервые использован для изучения процессов агрегирования и исследования строения, размеров и формы межмолекулярных ассоциатов иономеров в слабополярном органическом растворителе. С этой целью в *m*-ксилоле были измерены вязкость, седиментация, поступательная диффузия, динамическое и электрическое двойное лучепреломле-

ние иономера, его неионогенного аналога – ПС и низкомолекулярного ПАВ, молекулы которого содержали ту же, что и иономер, ионогенную группу.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили полученный анионной полимеризацией ПС с  $M_w = 11.5 \times 10^4$  и  $M_w/M_n = 1.05$ , синтезированный на его основе иономер<sup>2</sup>, молекулы которого содержали определенное количество ( $n = 1.35$  мол. %) натрийсульфонатных ионогенных групп (СП-На) [11] и низкомолекулярный ПАВ-бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия (АОТ) (“Aldrich”). Для удаления следов воды образцы СП-На и АОТ держали в вакуумном экскаторе над пятиокисью фосфора до постоянной массы.

В качестве растворителя использовали перегнанный *m*-ксилол квалификации х.ч. (плотность  $\rho_0 = 0.864$  г/см<sup>3</sup>, вязкость  $\eta_0 = 0.620$  сП при 294 К).

Растворы ПС, СП-На и АОТ в *m*-ксилоле готовили при комнатной температуре и непрерывном

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09855а) и программы “Ведущие научные школы” (коды проектов: 96-15-97335 и 96-15-97600).

<sup>2</sup> Образцы иономера были синтезированы и любезно предоставлены проф. R.D. Lundberg из объединенного научно-исследовательского центра фирмы “EXXON”, штат Нью-Джерси, США.

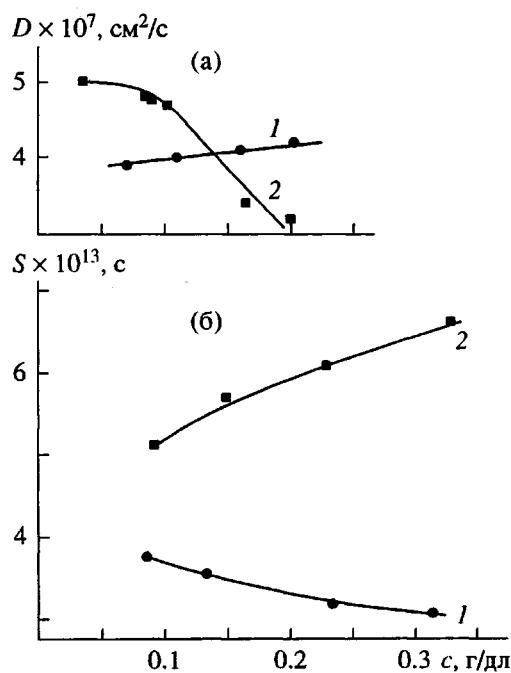


Рис. 1. Зависимость коэффициентов поступательной диффузии (а) и седиментации (б) ПС (1) и СР-Nа (2) от концентрации с полимера в *m*-ксилоле.  $T = 298$  К.

перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 6 суток.

Вязкость растворов ПС и СР-Nа определяли в капиллярном вискозиметре Оствальда при 294 К. Измерения коэффициентов поступательной диффузии молекул ПС и СР-Nа проводили на поляризационном диффузометре при 298 К. Значение коэффициента диффузии  $D$  вычисляли из наклона линейной зависимости дисперсии диффузионной границы от времени [12].

Исследования скоростной седиментации в растворах ПС и СР-Nа выполняли на аналитической ультракентрифуге МОМ-3180 (Венгрия) при скорости вращения ротора  $40 \times 10^3$  об/мин и  $T = 298$  К. Коэффициенты седиментации  $S$  рассчитывали из наклона линейных зависимостей логарифма смещения седиментационной границы от времени.

Таблица 1. Гидродинамические характеристики ПС и СР-Nа в *m*-ксилоле

Образец	$[\eta]$ , $\text{dl/g}$	$D_0 \times 10^7$ , $\text{cm}^2/\text{s}$	$S_0 \times 10^{13}$ , $\text{s}$	$M_{SD} \times 10^{-4}$
СР-Nа	0.19*	5.1	5.05	11.7
ПС	0.47	3.90	4.03	12.1

\* Рассчитана по формуле (4).

Удельный парциальный объем  $V$  ПС и СР-Nа определяли пикнометрическим методом в пикнометре с объемом  $27.4 \text{ cm}^3$ . Для обоих полимеров  $V = 0.92 \text{ cm}^3/\text{г}$  при 294 К.

Динамическое (ДЛП) и электрическое (ЭДЛ) двойное лучепреломление растворов СР-Nа и АОТ измеряли компенсационным методом при 294 К [12, 13]. ДЛП исследовали в титановом приборе с высотой ротора по ходу светового луча 3.4 см и с зазором между статором и ротором 0.03 см. ЭДЛ изучали в поле прямоугольных импульсов в ячейке Керра длиной 3 см по ходу луча и с зазором между электродами 0.02 см.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены концентрационные зависимости коэффициента поступательной диффузии ПС и СР-Nа в *m*-ксилоле. Видно, что для ПС эта зависимость линейна. Коэффициент поступательной диффузии  $D_0$  молекул ПС (табл. 1) определяли линейной экстраполяцией зависимости  $D(c)$  к бесконечному разбавлению.

В отличие от ПС концентрационная зависимость коэффициента диффузии СР-Nа в *m*-ксилоле имела нелинейный характер. При  $c < 0.1 \text{ г}/\text{dl}$  наблюдается слабое изменение величины  $D$ . Увеличение концентрации раствора выше 0.1 г/дл приводит к резкому уменьшению коэффициента диффузии иономера. За величину  $D_0$  (табл. 1) молекул СР-Nа в *m*-ксилоле принимали значение  $D$ , измеренное при минимальной концентрации раствора ( $c = 0.036 \text{ г}/\text{dl}$ ).

На рис. 1б приведены зависимости коэффициентов седиментации ПС и СР-Nа от их концентраций. В случае ПС величина  $S$  уменьшается с ростом концентрации полимера, при этом зависимость  $1/S$  от  $c$  раствора аппроксимируется прямой линией, что характерно для невзаимодействующих молекулярных клубков [12]. Величину  $S_0 = \lim S(c \rightarrow 0)$  (табл. 1) определяли экстраполяцией зависимости  $1/S$  от  $c$  к нулевой концентрации раствора.

В отличие от ПС коэффициент седиментации  $S$  СР-Nа в *m*-ксилоле возрастал при увеличении концентрации раствора (рис. 1б), что указывает на существенные отличия в поведении молекул иономера и неионогенных полимеров [12]. За величину  $S_0$  СР-Nа в *m*-ксилоле принимали значение  $S = 5.05$  ед. Сведберга, определенное при минимальной концентрации раствора ( $c = 0.093 \text{ г}/\text{dl}$ ).

Для выяснения причин необычного поведения молекул иономера в *m*-ксилоле, следует обратиться к анализу концентрационных зависимостей коэффициентов поступательной диффузии и седиментации.

На рис. 2 представлены логарифмические зависимости приведенных коэффициентов поступательной диффузии  $D/D_0$  и седиментации  $S/S_0$  СП-Na от концентрации  $c$ . Здесь же показаны аналогичные зависимости для коэффициента трансляционной диффузии  $D_z/D_{z_0}$ , определенного из измерений динамического рассеяния света растворами СП-Na ( $m = 1.39$  мол. %,  $D_{z_0} = 5.3 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с [5]) и иономера, содержащего 1.39 мол. % ионогенных групп –  $\text{SO}_3(\text{Zn})_{1/2}$  ( $D_{z_0} = 5.0 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с), в *m*-ксилоле [7]. Представленные данные свидетельствуют о близком характере концентрационных зависимостей коэффициентов поступательной диффузии полимеров, содержащих ионогенные группы с различными противоионами. При концентрации раствора  $c > 0.1$  г/дл зависимости  $D/D_0$  и  $D_z/D_{z_0}$  могут быть аппроксимированы степенным законом  $D \sim c^{-0.32}$ .

Коэффициент седиментации  $S$  в той же области концентраций раствора (рис. 2) изменяется пропорционально  $c^{0.2}$ . Принимая во внимание, что *m*-ксилол для СП-Na является практически идеальным растворителем [5, 6], связь между молекулярной массой  $S$  и  $D$  можно представить в следующем виде:  $S \sim DM$  [12]. Сопоставление концентрационных зависимостей  $S$  и  $D$  показывает, что увеличение концентрации раствора сопровождается возрастанием молекулярной массы иономера пропорционально  $C^{0.52}$ . Полученный результат соответствует теории “открытой” ассоциации иономеров, согласно которой молекулярная масса агрегатов изменяется по закону  $M \sim C^{0.5}$  [14].

В области предельно разбавленных растворов теория предсказывает, что иономеры существуют преимущественно в виде отдельных неассоциированных клубков. По экспериментальным значениям коэффициентов  $D_0$  и  $S_0$  были оценены молекулярные массы ПС и СП-Na [12]

$$M_{SD} = S_0 RT / D_0 (1 - vp_0) \quad (1)$$

( $R$  – универсальная газовая постоянная), которые в пределах экспериментальной погрешности совпали с  $M_w$  исходного ПС и молекулярной массой иономера, оцененной из состава его молекул (табл. 1).

Отношение коэффициентов диффузии  $D_0$  ПС и СП-Na обратно пропорционально отношению их радиусов инерции  $R_g$  [12]. По значениям  $D_0$  ПС и СП-Na (табл. 1) было установлено, что радиус инерции молекул ПС в 1.31 раза превосходит  $R_g$  макромолекул иономера, что согласуется с результатами измерений рассеяния света растворами СП-Na в *m*-ксилоле ( $c \sim 0.04$  г/дл [5]).

Полученные данные свидетельствуют о компактизации молекулярных клубков СП-Na в *m*-

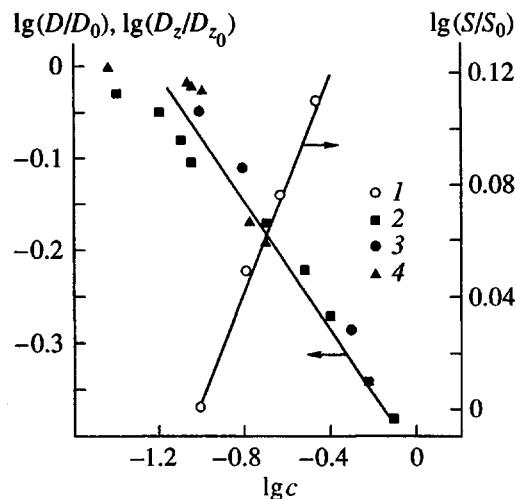


Рис. 2. Зависимость логарифмов приведенного коэффициента седиментации  $\lg(S/S_0)$  (1) и приведенного коэффициента диффузии  $\lg(D/D_0)$  (2) СП-Na от логарифма концентрации иономера  $\lg c$  в *m*-ксилоле. Для сравнения приведены аналогичные зависимости для *z*-средних коэффициентов диффузии СП-Na ( $m = 1.39$  мол. %) (3) и СП-Zn ( $m = 1.39$  мол. %) (4) в *m*-ксилоле, построенные на основании данных работ [5] и [7] соответственно.

ксилоле вследствие внутрицепной ассоциации ионогенных групп.

Далее, согласно теории “открытой” ассоциации при некоторой конечной концентрации иономера в растворе существуют в равновесии единичные иономерные клубки, а также их ассоциаты из двух, трех и т.д. макромолекул. Это обуславливает аномальный характер концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии и седиментации иономера и приводит к нелинейному изменению приведенной вязкости раствора, наблюдаемому экспериментально (рис. 3). Приведенная вязкость раствора иономера может быть представлена выражением [12]

$$\eta_{\text{пр}} = \sum \omega_i [\eta_i] + K_X c \left( \sum \omega_i [\eta_i] \right)^2 + \dots, \quad (2)$$

где  $K_X$  – константа Хаггинса,  $\omega_i$  – массовая доля ассоциатов в растворе ( $i = 1, 2, 3, \dots$  – степень агрегирования), а  $[\eta_i]$  – гипотетическая характеристическая вязкость раствора при  $\omega_i = 1$ . В отличие от обычных полидисперсных образцов, для которых массовые доли макромолекул с разной молекулярной массой постоянны и определены условиями синтеза, в растворах иономеров полидисперсность возникает как результат ассоциации отдельных клубков и  $\omega_i$  есть функция концентрации. Можно

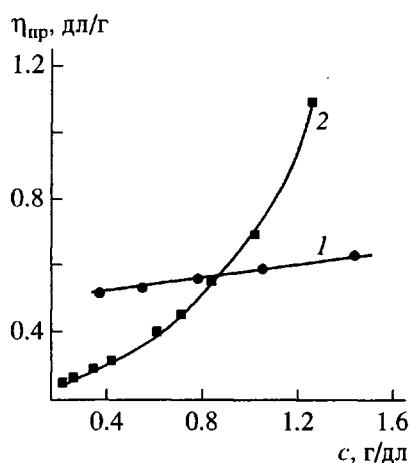


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости ПС (1) и СП-Na (2) от концентрации полимера в *m*-ксилоле.  $T = 294$  К.

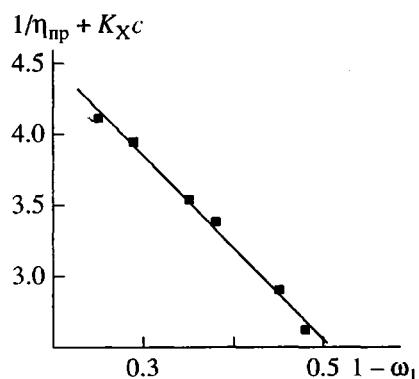


Рис. 4. Зависимость величины  $1/\eta_{\text{пр}} + K_X c$  от  $1 - \omega_1$  для СП-Na в *m*-ксилоле.  $T = 294$  К.

предположить, что в области относительно небольших концентраций СП-Na его макромолекулы существуют преимущественно в виде отдельных клубков и их двойных ассоциатов, т.е.  $\omega_1 + \omega_2 = 1$  [5, 6]. В этом случае

$$\sum \omega_i [\eta_i] \approx \omega_1 [\eta_1] + \omega_2 [\eta_2] = [\eta_1] + (1 - \omega_1)([\eta_2] - [\eta_1]) \quad (3)$$

Комбинируя выражения (2) и (3) и сохраняя только члены линейные по  $1 - \omega_1$ , зависимость  $1/\eta_{\text{пр}}$  от  $1 - \omega_1$  можно представить в виде

$$1/\eta_{\text{пр}} = 1/[\eta_1] - (1 - \omega_1)([\eta_2]/[\eta_1] - 1)/[\eta_1] - K_X c \quad (4)$$

На рис. 4 приведена экспериментальная зависимость  $1/\eta_{\text{пр}} + K_X c$  от  $(1 - \omega_1)$  для СП-Na в *m*-ксилоле.

Так как *m*-ксилол для СП-Na является практически идеальным растворителем,  $K_X$  принимали равной 0.5. Значения  $\omega_1$  вычисляли по формуле (5) с использованием значения константы равновесия  $K_0 = 1.0 \times 10^4$  л/моль, полученного в работе [5]

$$\omega_1 = (1 + 4 \times 10^3 K_0 c / (M_1)_n)^{-0.5}, \quad (5)$$

где  $(M_1)_n$  – среднечисленная молекулярная масса единичных молекул иономера.

Зависимость  $1/\eta_{\text{пр}} + K_X c$  от  $(1 - \omega_1)$  при  $c < 0.7$  г/дл (рис. 4) аппроксимировалась прямой линией, точка пересечения которой с осью ординат в соответствии с формулой (4), дает величину характеристической вязкости  $[\eta_1] = 0.19$  дл/г единичных клубков иономера.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  ПС определяли линейной экстраполяцией концентрационной зависимости  $\eta_{\text{пр}}$  (рис. 3) к бесконечному разбавлению (табл. 1).

Величина  $[\eta]$  полимера, молекулы которого находятся в конформации статистического клубка, пропорциональна отношению куба радиуса инерции  $R_g$  макромолекулы к ее молекулярной массе:  $[\eta] \sim R_g^3/M$  [12]. Сопоставление величин  $[\eta]$  ПС и СП-Na показывает, что размеры молекул ПС в 1.34 раза превосходят размеры молекулярных клубков СП-Na, что соответствует оценкам, сделанным выше из значений коэффициентов поступательной диффузии.

Из наклона зависимости рис. 4 было оценено отношение характеристических вязкостей двойных ассоциатов и единичных молекул иономера и рассчитана величина  $d = R_{g_2}/R_{g_1}$  отношения их радиусов инерции. Полученное значение  $d = 1.6$  можно сопоставить с его теоретической оценкой. Отношение радиусов инерции  $R_{g_2}/R_{g_1} \sim (2N)^\alpha/N^{0.5} \sim 2^\alpha N^{(\alpha-0.5)}$ , где  $N$  – степень полимеризации молекул иономера,  $\alpha$  – показатель, зависящий от термодинамического качества растворителя [15]. Если ассоциирование не ведет к изменению размеров единичных молекул, то  $\alpha = 0.5$  и  $d = 1.4$ . В том случае, когда процесс агрегирования сопровождается разворачиванием единичных молекул иономера до размеров макромолекул ПС в хорошем растворителе ( $\alpha = 0.6$ ), величина отношения  $R_{g_2}/R_{g_1}$  становится равной 3.03. Эта оценка близка к величине  $d$ , полученной в работах [5, 6] для сульфополистирольных иономеров в *m*-ксилоле по данным нейтронного рассеяния и динамического рассеяния света. Однако такая оценка представляется завышенной, поскольку экспериментально определенное нами отношение радиусов инерции единичных молекул ПС и СП-Na не

Таблица 2. Динамо- и электрооптические характеристики ПС, СП-Na и АОТ в *m*-ксилоле

Образец	<i>c</i> , г/дл	$\Delta n/g(\eta - \eta_0) \times 10^{10}$ , см с/г	$K \times 10^{11}$ , г <sup>-1</sup> см <sup>5</sup> статB <sup>-2</sup>	$\langle \tau_d \rangle \times 10^6$ , с	$\langle 1/\tau \rangle^{-1} \times 10^6$ , с	$\langle \tau_d \rangle / \langle 1/\tau \rangle^{-1}$
СП-Na	1.26	—	—	14.7	4.3	3.3
	0.981	12	-4.25	2.8	2.2	1.3
	0.791	11.5	-4.37	2.8	2.2	1.3
	0.689	—	-4.34	2.6	2.2	1.2
	0.597	—	-4.39	—	—	—
АОТ	2.373	—	-4.05	3.4	3	1.14
	1.432	—	-4.42	3.3	3	1.13
	0.883	—	-4.10	3.3	3	1.1
ПС	2.442	-8.1	0.4	—	—	—

более 1.4. В этом случае максимальное значение отношения  $R_{g_2}/R_{g_1}$  не будет превосходить 2. Таким образом, полученное нами экспериментальное значение  $d = 1.6$  свидетельствует о том, что размеры единичных молекул СП-Na в *m*-ксилоле увеличиваются при включении их в состав ассоциатов. Возрастание размеров единичных молекул иономеров, входящих в состав ассоциатов, вызвано их стремлением увеличить свою энтропию за счет замены контактов ионогенных групп внутри одной макромолекулы на контакты между функциональными группами, принадлежащими разным молекулам иономера.

Информацию о составе и форме межцепочных ассоциатов ионогенных групп (мультиспектр) можно извлечь из рассмотрения электрооптических и кинетических свойств растворов СП-Na и АОТ в *m*-ксилоле.

Оптический коэффициент сдвига  $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$  СП-Na в *m*-ксилоле определяли из наклона линейной зависимости двуплучепреломления  $\Delta n$  от градиента  $g$  скорости потока (табл. 2).

Зависимости ЭДЛ  $\Delta n$  от квадрата напряженности поля  $E$  в растворах АОТ и СП-Na аппроксимировались прямыми, проходящими через начало координат, что свидетельствовало о выполнении закона Керра. Удельные постоянные Керра  $K = (\Delta n - \Delta n_0)/cE^2$  полимеров и АОТ определяли из разности наклонов ЭДЛ раствора  $\Delta n$  и растворителя  $\Delta n_0$  (табл. 2). Оптический коэффициент сдвига и постоянная  $K$  СП-Na противоположны по знаку соответствующим величинам для ПС. По абсолютной величине постоянная  $K$  иономера

на порядок превосходит значение  $K$  для ПС. Столь сильные различия в равновесных динамо- и электрооптических характеристиках ПС и СП-Na свидетельствуют о заметном влиянии ионогенных групп на структуру иономерных молекул и их ассоциатов.

На рис. 5 приведены зависимости ЭДЛ СП-Na и АОТ в *m*-ксилоле от времени  $t$ , полученные в импульсном поле прямоугольной формы. Необходимо отметить схожий характер этих зависимостей для иономера и низкомолекулярного АОТ, содержащего, как и СП-Na, полярные группы

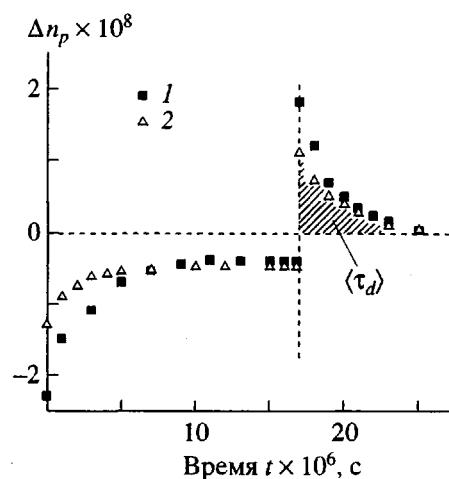


Рис. 5. Зависимость ЭДЛ ( $\Delta n_p = \Delta n - \Delta n_s$ ) от времени в импульсном поле прямоугольной формы: 1 — СП-Na при концентрации 0.689 г/дл, 2 — АОТ при концентрации 0.883 г/дл;  $U = 700$  В,  $T = 294$  К. Вертикальной штриховой линией отмечен момент выключения поля.

$\text{SO}_3\text{Na}$ . Анализ процесса установления ЭДЛ, следующего за включением поля, показал, что измеряемый эффект представляет собой суперпозицию двух релаксационных процессов: быстрого отрицательного и сравнительно медленного положительного, уменьшающего первоначальный скачок ЭДЛ (рис. 5). Выключение электрического поля сопровождалось скачкообразным исчезновением отрицательного эффекта и релаксацией положительного двулучепреломления (рис. 5).

Постоянны времена спада  $\langle \tau_d \rangle$  положительного ЭДЛ (табл. 2) определяли из площади, заштрихованной на рис. 5, и из начального наклона  $\langle 1/\tau \rangle^{-1}$  зависимости  $\Delta n$  от времени  $t$  после выключения поля [12]. При изменении концентрации раствора СП-На от 1.26 до 0.981 г/дл (табл. 2) наблюдалось резкое убывание величины  $\langle \tau_d \rangle$  и параметра полидисперсности  $\langle \tau_d \rangle \langle 1/\tau \rangle^{-1}$ . Это коррелирует с изменением вязкости раствора иономера и соответствует представлениям о зависимости степени ассоциации молекул СП-На от концентрации раствора.

Для выяснения природы наблюдаемого эффекта измеряли частотные зависимости ЭДЛ растворов СП-На. В области частот синусоидального поля менее 600 кГц, отрицательная величина постоянной Керра  $K$  соответствовала своему равновесному значению, измеренному в импульсном поле прямоугольной формы. Отсутствие радиочастотной дисперсии положительного ЭДЛ, совпадающего по знаку с ДЛП, дает основание предполагать, что этот вклад в эффект связан с деформационной поляризуемостью молекулярных цепей иономера.

Времена  $\langle \tau_d \rangle$  релаксации положительного ЭДЛ растворов СП-На и АОТ в *m*-ксилоле практически совпадали друг с другом и более чем на 3 порядка величины превышали значения времен диэлектрической релаксации в растворах ПС и времен релаксации, которые можно было бы ожидать для отдельных молекул АОТ [12].

Результаты работ [16, 17] показывают, что в исследованной области концентраций раствора степень агрегации молекул АОТ в мицелле может лежать в пределах от 12 до 23. При этом мицеллы АОТ представляют собой асимметричные агрегаты с аксиальным отношением, близким к 1.4. Это подтверждает вывод, который можно сделать на основании изучения эффекта Керра в растворах АОТ: ЭДЛ растворов АОТ в *m*-ксилоле вызвано ориентацией асимметричных агрегатов молекул ПАВ.

Принимая во внимание практически полное соответствие равновесных электрооптических и кинетических характеристик СП-На и АОТ, можно предположить, что ЭДЛ растворов СП-На, вызвано ориентацией анизодиаметричных частиц – мульти-

плетов, образованных ионогенными группами иономера. Это можно рассматривать как одно из первых экспериментальных подтверждений результатов теории ассоциации полимеров с сильно взаимодействующими звеньями, предсказывающей асимметричную форму мультиплетов иономеров в слабополярных средах [9, 10].

Таким образом, анализ концентрационных зависимостей поступательной диффузии и седиментации в растворах иономеров позволил установить, что характер межмолекулярного агрегирования соответствует типу “открытой” ассоциации. Впервые показано, что зависимость приведенной вязкости иономера от концентрации раствора адекватно описывается в рамках модели “открытой” ассоциации. Обнаружена компактизация молекулярных клубков СП-На в *m*-ксилоле. Установлено, что объединение молекул иономеров в ассоциаты сопровождается разворачиванием их молекулярных цепей. Результаты сравнительных исследований электрооптических и динамических свойств иономеров и АОТ в *m*-ксилоле показали, что мультиплеты ионогенных групп СП-На, ответственные за наблюдаемое двойное лучепреломление, имеют асимметричную форму. Последнее качественно согласуется с результатами теоретических исследований равновесных параметров иономерных мультиплетов в слабополярных средах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fitzgerald J.J., Weiss R.A. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1986. V. 28. № 1. P. 99.
2. Lundberg R.D., Phillips R.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1143.
3. Lantman C.W., MacKnight W.J., Peiffer D.G., Sinha S.K., Lundberg R.D. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 1096.
4. Lantman C.W., MacKnight W.J., Higgins J.S., Peiffer D.G., Sinha S.K., Lundberg R.D. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1339.
5. Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Burchard W. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 5. P. 1434.
6. Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 9. P. 2494.
7. Bakeev K.N., Teraoka I., MacKnight W.J., Karasz F.E. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 8. P. 1972.
8. Young A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R. // Polymer. 1995. V. 36. № 4. P. 691.
9. Nyrkova I.A., Doi M., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 14. P. 3601.
10. Semenov A.N., Nyrkova I.A., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7429.
11. Makowski H.S., Lundberg R.D., Singhal G.H. Pat. 3 870 841 USA. 1975.

12. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
13. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
14. Elias H.G. // Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by Huglin M.B. New York: Acad. Press, 1972.
15. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
16. Bakeev K.N., Chugunov S.A., Teraoka I., MacKnight W.J., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 14. P. 3926.
17. Ekwal P., Mandell L., Fontell K. // J. Colloid Interface Sci. 1970. V. 33. № 2. P. 215.

## Hydrodynamic, Dynamooptical, and Electrooptical Properties of the Sulfonated Polystyrene-Based Ionomer in *m*-Xylene

**A. V. Lezov\*, A. B. Mel'nikov\*, E. I. Ryumtsev\*, E. A. Lysenko\*\*, K. N. Bakeev\*\*,  
W. J. MacKnight\*\*\*, A. B. Zezin\*\*, and V. A. Kabanov\*\***

*\*Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,  
Ul'yanovskaya ul. 1, Staryi Petergof, St. Petersburg, 198904 Russia*

*\*\*Chemical Department, Moscow State University,  
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

*\*\*\*University of Massachusetts,  
Amherst, Massachusetts, USA, 01003*

**Abstract**—Hydrodynamic, dynamooptical, and electrooptical properties of the ionomer—sulfonated polystyrene containing 1.35 mol % of sodium sulfonate groups—were studied in *m*-xylene. In contrast to polystyrene, the sedimentation coefficient of the ionomer increases with an increase in the polymer concentration in solution. The concentration dependences of the reduced viscosity, translational diffusion coefficient, and sedimentation coefficient of the ionomer can be described by the “open” association model. The electric birefringence of the ionomer solutions is caused by the orientation of asymmetric multiplets of ionic groups.