

УДК 678.01.53

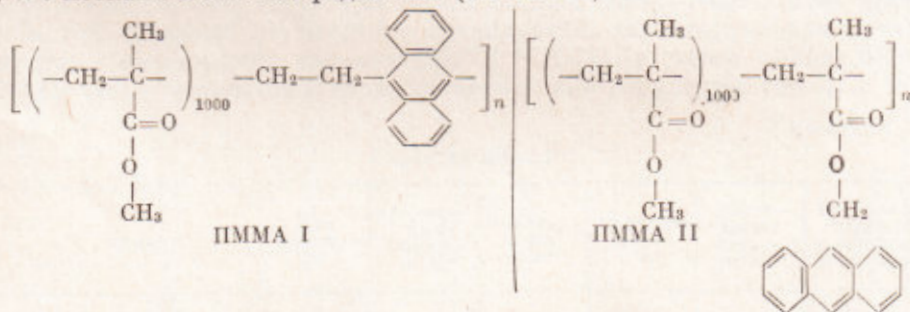
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. В. АНУФРИЕВА, член-корреспондент АН СССР М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН,
М. Г. КРАКОВЯК, Т. В. ШЕВЕЛЕВА

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

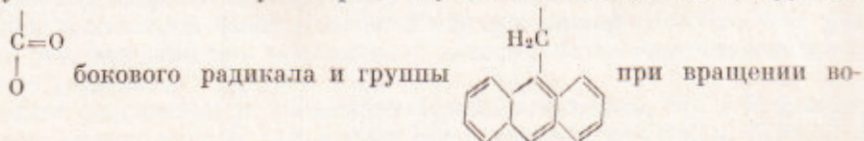
В работах ^(1, 2) нами показано, что внутримолекулярная подвижность макромолекул в растворе весьма чувствительна к специфическим внутримолекулярным взаимодействиям различных типов, таким как внутримолекулярные водородные связи ⁽¹⁾ или гидрофобные взаимодействия неполярных групп растворенных в воде макромолекул ⁽²⁾. Задача настоящей работы — исследование влияния внутримолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий на внутримолекулярную подвижность макромолекул в растворе. Для этого мы изучали влияние различных растворителей на внутримолекулярную подвижность макромолекул полиметилметакрилата (ПММА) в растворе.

В ⁽³⁾ показано, что качество растворителя влияет на релаксационные свойства макромолекул полистирола, растворенного в смесях хлорбензол — пирален или толуол — циклогексан. Характеристическая вязкость растворов полистирола в смесях толуол — циклогексан заметно меньше, чем в смесях хлорбензол — пирален. Времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность макромолекул ПММА в растворе, мы измеряли методом поляризованной люминесценции (п.л.) ⁽⁴⁾. Измерения выполнены на образцах ПММА, макромолекулы которых имели ковалентно присоединенные люминесцирующие антраценовые группы — «метки». Были изучены макромолекулы ПММА с метками в основной цепи (ПММА I) и с метками в боковых радикалах (ПММА II). Количество меток в мак-



ромолекулах ПММА I и ПММА II — одна на 1000 мономерных звеньев полимера. Молекулярные веса $\bar{M}_n$ исследованных фракций ПММА I и ПММА II соответственно 420000 и 400000. Концентрация полимера в растворе 0,03—0,1 %.

Времена релаксации ПММА I в растворе характеризуют движение основной цепи полимера ⁽⁵⁾. Измеренные методом п.л. времена релаксации ПММА II в растворе характеризуют взаимное перемещение относительно друг друга и относительно растворителя участка основной цепи с группой



круг связи $O-CH_2$ в боковом радикале (⁴). Поэтому исследование релаксационных свойств макромолекул ПММА I и ПММА II в различных растворителях позволяет изучить влияние растворителя на движение основной цепи полимера в растворе и на взаимное перемещение участков цепи и бокового радикала при вращении в боковом радикале.

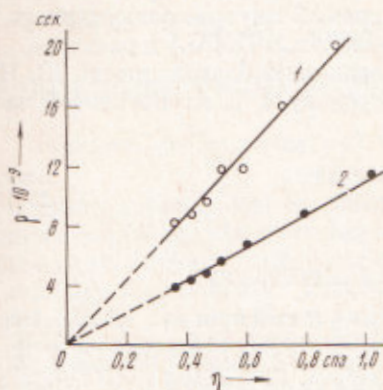


Рис. 1

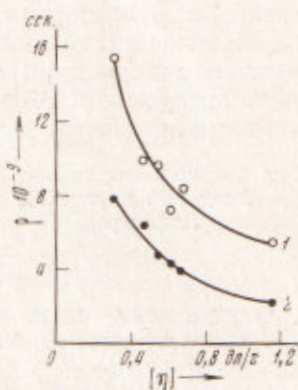


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времен релаксации ПММА I (1) и ПММА II (2) от вязкости растворителя в смесях метилацетат — триацетин при 25°

Рис. 2. Изменение времен релаксации ПММА I (1) и ПММА II (2) в различных растворителях при 25° в зависимости от характеристической вязкости $[\eta]$ раствора

Для исследования релаксационных свойств ПММА I и ПММА II были выбраны растворители, существенно изменяющие размеры макромолекул ПММА. В этих растворителях измерены характеристические вязкости $[\eta]$ раствором ПММА I, ПММА II и ПММА без люминесцирующих групп. Значения $[\eta]$ растворов ПММА II в различных растворителях приведены в табл. 1. Аналогичные измерения $[\eta]$ при изменении растворителя наблюдаются для растворов ПММА I и ПММА без люминесцирующих групп. Измеренные методом п.л. времена релаксации ρ_I и ρ_{II} для растворов ПММА I и ПММА II представлены в табл. 1. Времена релаксации и $[\eta]$ были измерены при 25° С. Все значения ρ приведены к одному значению вязкости растворителя $\eta_{пр} = 0,37$ спз, так как проведенное нами исследование времен релаксации макромолекул различного строения в различных смешанных растворителях показало, что времена релаксации ρ изменяются пропорционально вязкости растворителя η (рис. 1). Зависимости $\rho(\eta)$ были измерены в смешанных растворителях при различном содержании вязкого растворителя. При этом компоненты смешанного растворителя подбирались таким образом, чтобы изменение состава растворителя не влияло на размеры макромолекул, на характеристическую вязкость растворов полимера. Значения длительности люминесценции растворов ПММА I и ПММА II во всех использованных растворителях, необходимые для вычисления ρ , определены на флуорометре ГОИ ИФ-39.

Данные, представленные в табл. 1, показывают, что 1) при изменении растворителя с увеличением степени набухания макромолекул ПММА в растворе их внутримолекулярная подвижность увеличивается, времена

Таблица 1

Влияние растворителя на $[\eta]$ и ρ ПММА I и ПММА II

Растворитель	$[\eta]$, дл/г	$\rho_I \cdot 10^{-3}$, сек.	$\rho_{II} \cdot 10^{-3}$, сек.
Дихлорэтан	1,16	5,4	2,2
Метилацетат	0,68	8,3	3,9
Толуол	0,61	7,2	4,3
Этилацетат	0,55	9,6	4,8
Пропилацетат	0,47	9,9	6,3
Бутилацетат	0,32	15,3	7,8

релаксации уменьшаются. Изменение релаксационных свойств происходит монотонно с набуханием макромолекул как для ПММА I, так и для ПММА II (рис. 2); 2) движения в основной цепи и в боковых радикалах существенным образом изменяются при изменении растворителя, или при изменении взаимодействий полимер — полимер и полимер — растворитель; 3) движения в основной цепи и в боковых радикалах являются чувствительными индикаторами изменений внутримолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий в макромолекулах ПММА в растворе.

В заключение авторы приносят сердечную благодарность Ю. Я. Готлибу за ценную дискуссию и В. И. Широкову и Т. А. Веселовой за измерения длительности люминесценции.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
25 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн и др., ДАН, 182, № 2, 361 (1968). ² Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн и др., ДАН, 186, № 4, 854 (1969). ³ P. Whal, G. Meyer, J. Parrod, Europ. Polymer J., 6, № 4, 585 (1970). ⁴ Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн и др., Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 518 (1970). ⁵ Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн и др., ДАН, 194, 1108 (1970).