

УДК 541.6 + 541.515

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. КОВАРСКИЙ, А. М. ВАССЕРМАН, Т. А. АЛЕКСАНДРОВА, А. А. ТАГЕР

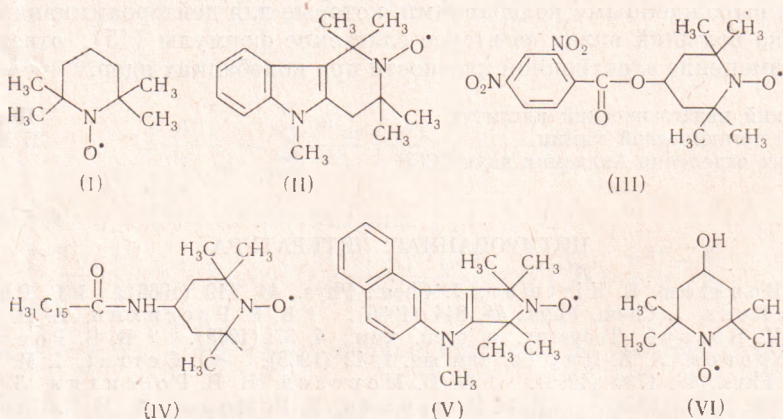
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИСТИРОЛА И АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 15 III 1973)

В работах (^{1, 2}) было показано, что светорассеяние и, особенно, вязкость концентрированных растворов полимеров зависят от качества растворителя, т. е. от его термодинамического сродства к полимеру. Наблюдающиеся различия были объяснены различной степенью структурирования в растворах одного и того же полимера в хорошем и плохом растворителях (²). Представляло интерес изучение структуры этих же растворов с помощью метода парамагнитного зонда, дающего информацию о молекулярных движениях и микронеоднородностях в жидкостях и полимерных системах (³).

Для исследования были взяты растворы полистирола (ПС) и ацетата целлюлозы (АЦ), вязкость которых исследовалась ранее (²). В табл. 1 приведены значения молекулярных весов полимеров, определенных вискозиметрически (⁴), и параметров, характеризующих качество растворителей.

Из табл. 1 видно, что ЭБ является хорошим растворителем полистирола, а ДК — плохим, ДМФ — более хороший растворитель ацетата целлюлозы, чем ЦГ. Способ приготовления растворов описан в (⁵). В качестве зондов взяты радикалы следующего строения (⁶):



Все радикалы хорошо растворимы в используемых растворителях. Концентрация радикала в системе полимер — растворитель составляла $10^{16} - 10^{17}$ спин/см³ ($10^{-4} - 10^{-3}$ вес. %). Спектры э.п.р. записывали на спектрометре ЭПР-2-ИХФ. Формулы для расчета частот вращения радикалов ($\nu = 1/\tau_c$) приведены в обзоре (³). Частоты вращения в интервале $1 \cdot 10^9 > \nu > 5 \cdot 10^8$ (сек⁻¹) рассчитывали по методу, предложенному в (⁷).

Измерения проводили в широких областях температур и концентраций полимера, в которых растворы представляли однофазные системы. Точность термостатирования составляла $\pm 1^\circ \text{C}$.

Полимер	Мол. вес	Растворитель	Характеристическая вязкость $[\eta]$, спз	Вискозиметрическая константа Хаггинса ($T = 298^\circ \text{K}$)
Полистирол	$2,4 \cdot 10^5$	Этилбензол (ЭБ)	0,85	0,472
Ацетат целлюлозы	$6,5 \cdot 10^4$	Декалин (ДК) *	0,34	1,382
		Диметилформамид (ДМФ)	1,62	0,72
		Циклогексанон (ЦГ)	1,40	1,20

* Декалин представлял собой смесь цис- и транс-изомеров.

Примеры спектров радикала-зонда в растворе представлены на рис. 1. При достаточно низких температурах для раствора полистирола в этилбензоле наблюдается спектр э.п.р., характерный для медленного вращения радикала ($\nu < 10^7 \text{ сек}^{-1}$, рис. 1, 1). При повышении температуры появляются компоненты спектра быстрого вращения радикала ($\nu > 10^9 \text{ сек}^{-1}$) и спектр по существу является наложением спектров «быстрого» и «медленного» вращения радикала (рис. 1, 2, 3). Такие «сложные» спектры наблюдаются в ограниченном температурном диапазоне, который определяется частотами вращения радикалов, распределенных в различных участках системы. За пределами этого диапазона формы спектров радикалов, различающихся частотами вращения, близки и разделить суммарный спектр не удастся. Для расширения температурного диапазона исследования были использованы радикалы разных размеров. С увеличением размеров радикала диапазон наблюдения «сложных» спектров смещается к более высоким

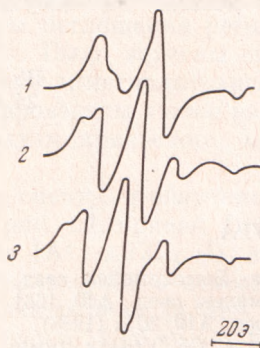


Рис. 1

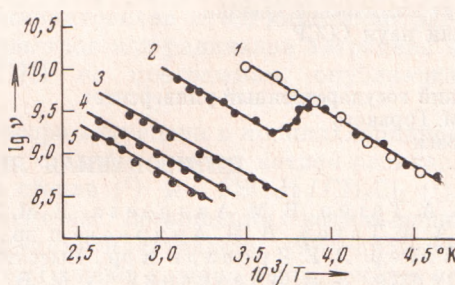


Рис. 2

Рис. 1. Спектры э.п.р. радикала III в растворе полистирола в этилбензоле ($\phi_2 = 0,573$) при температурах: 1—273, 2—293, 3—308° К

Рис. 2. Зависимость $\lg \nu$ от температуры (радикал II) в растворах полистирола в декалине при разных объемных долях полистирола (ϕ_2): 1—0; 2—0,13; 3—0,573; 4—0,72; 5—0,84

температурам. Так, для системы полистирол — этилбензол с объемной долей полимера $\phi_2 = 0,573$ «сложные» спектры наблюдались: радикал I — 213—233° К, радикал II — 273—303° К, радикал III — 278—313° К, радикал IV — 283—323° К. Для полистирола в декалине «сложные» спектры наблюдаются при температурах на 15—20° выше, чем для системы полистирол — этилбензол с той же концентрацией полимера.

Появление «сложных» спектров связано с существованием микрообластей, отличающихся молекулярной подвижностью, т. е. с микронеоднородностью системы (^{3, 7}). Существенно, что микронеоднородности наблюда-

ются не только при температурах, близких к критическим, но и в области, значительно удаленной от температур фазового расслоения, т. е. в однофазных системах. В этом случае выполняется линейная зависимость $\lg \nu$ от $1/T$ (рис. 2, 3–5; частоты вращения радикалов рассчитаны из спектров быстрого вращения, полученных при разделении «сложных» спектров). Частота вращения уменьшается с увеличением объемной доли ϕ_2 полимера в растворе. При температуре фазового расслоения на кривой 2 наблюдается перегиб (для раствора с $\phi_2 = 0,13$ — при 276°K); увеличение частоты вращения радикала связано с его локализацией в более подвижной фазе (⁹).

Обнаруженные микронеоднородности или структурные образования, находящиеся в однофазных растворах, связаны, по-видимому, с образованием ассоциатов макромолекул; время их жизни не менее $\sim 10^{-7}$ сек.

Из анализа «сложных» спектров можно определить соотношение числа радикалов, отличающихся частотой вращения. Расчет показал, что при 293°K в растворе полистирола в этилбензоле ($\phi_2 = 0,573$) $\sim 20\%$ радикалов I вращаются медленно ($\nu < 10^8 \text{ сек}^{-1}$), а в растворе полистирола в декалине с той же концентрацией полимера их количество составляет $\sim 60\%$. При условии равномерного распределения радикалов в растворе эти величины характеризуют суммарный объем ассоциатов.

Исследование растворимости радикала I в этилбензоле и декалине показало, что значения равновесной концентрации зонда в этих растворителях близки.

Таким образом, можно сделать вывод, что суммарный объем структурных образований в плохом растворителе (декалин) в 2,5 раза больше, чем в хорошем (этилбензол). По-видимому, это и является причиной того, что вязкость декалиновых растворов ПС в 100–1000 раз больше, чем бензольных (²).

Авторы выражают признательность А. Л. Бучаченко за обсуждение работы.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 II 1973

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомолек. соед., 6, 1901 (1964); А. А. Тагер, В. М. Андреева и др., Высокомолек. соед., А10, 1661 (1968).
² А. А. Тагер, В. Е. Древаль и др., Высокомолек. соед., А10, 2044 (1968). ³ А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Сб. Успехи химии и физики полимеров, М., 1973, стр. 31. ⁴ С. П. Рафиков, С. А. Павлова, Н. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963. ⁵ В. Е. Древаль, М. С. Луцкий и др., Высокомолек. соед., А9, 345 (1967). ⁶ Э. Г. Розанцев, Свободные имин-окисильные радикалы, 1970; А. Б. Шапиро и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 864, 867. ⁷ A. N. Kuznetsov, A. M. Wasserman et al., Chem. Phys. Lett., 12, 103 (1971). ⁸ А. Л. Коварский, С. С. Аркина, А. М. Вассерман, Высокомолек. соед., Б12, 38 (1970). ⁹ А. М. Вассерман, Г. В. Королев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 322.