ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том I 1959 № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ ПОЛИМЕТИЛ МЕТАКРИЛАТ—АЦЕТОН—ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ

О. В. Каллистов, М. Г. Окунева

Одним из основных методов изучения зависимости размеров макромолекул в растворе от их строения является метод, основанный на измерении интенсивности света рассеиваемого бинарными системами (полимер — растворитель). Однако разное термодинамическое взаимодействие макромолекул полимера с растворителем для различных систем обусловливает неоднозначность оценки влияния строения макромолекул на их размеры в растворе. Для исключения этой неоднозначности, исследования производят с системами, приведенными понижением температуры в критическое состояние, характеризующееся компенсацией осмотических сил, действующих на элементы макромолекулы. Температура θ критического состояния определяется, согласно Флори [1], как температура высаживания полимера с бесконечно большим молекулярным весом, т. е. при условии

$$A_2 = 0, \tag{1}$$

где A_2 — второй вириальный коэффициент в уравнении для концентрационной зависимости светорассеяния [2]

$$\frac{Hc}{R''_{90}} = \frac{1}{\overline{M}_{\text{в}}\Phi} + 2A_2c, \tag{2}$$

где H — рефрактометрическая постоянная, R''_{90} — релеевское отношение интенсивности рассеяния света, $\overline{M}_{\text{в}}$ — средневесовой молекулярный вес, Φ — поправочный фактор Дебая, c — концентрация.

Однако возможность расположения температуры θ ниже температуры замерзания растворителя или в области отрицательных температур ограничивает использование бинарных систем. В этом отношении методика, основанная на применении тройных систем (полимер — растворитель — осадитель), при постоянной температуре представляет значительный интерес.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось изучение характера светорассеяния тройных систем и определение критического состава $\gamma_{\text{к}}$, т. е. той объемной доли осадителя γ

$$\gamma = \frac{v_0}{v_0 + v_{\text{р}}} \tag{3}$$

(где v_0 — объем осадителя, $v_{\text{р}}$ — объем растворителя), для которой выполняется условие (1).

При расчетах значений γ мы полагали, что объем бинарного растворителя был равен сумме объемов растворителя $v_{\text{р}}$ и осадителя v_0 до смешения. В качестве растворителя использовался ацетон, имеющий достаточно большую разность показателей преломления относительно полиметилметакрилата. В качестве осадителя применяли этиловый спирт, так как, являясь «слабым» осадителем для этой системы, он имеет показатель

преломления и удельный вес достаточно близкий к ацетону. Образцами полиметилметакрилата служили фракции, полученные методом дробного осаждения. Измерения проводили при 19°.

Экспериментальная часть и обсуждение

Измерение светорассеяния растворов производилось на установках, описание которых приводилось ранее [2]. Вязкость раствора определялась при помощи вискозиметра типа Оствальда, имеющего константу $Д = 7{,}1 \cdot 10^4$ в формуле для среднего градиента скорости $\bar{q} = Д/\tau = 8Q/3\pi R^3\tau$; где Q — объем жидкости, протекающей за время τ через капилляр радиуса R. Поправкой на кинетическую энергию можно было пренебречь.

Для определения рефрактометрической постоянной H были произведены измерения разностей показателей преломления между раствором и бинарным растворителем Δn при различных концентрациях полимера. Измерения производились при помощи рефрактометра типа Пульфриха с дифференциальной кюветой. Полученные данные представлены на рис. 1.

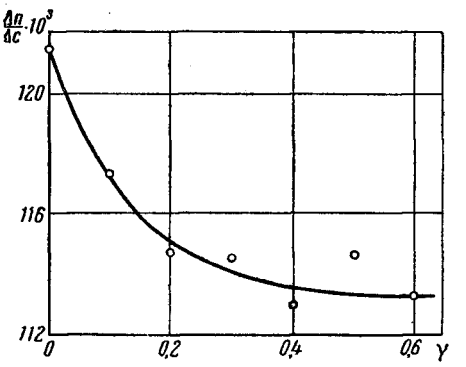

Рис. 1. Зависимость $\Delta n/\Delta c$ от состава бинарного растворителя для системы полиметилметакрилат — ацетон — этиловый спирт

При расчете значения $\Delta n/\Delta c$ мы использовали практически линейную зависимость Δn от c, которая имела место в виду малой разности показателей преломления между ацетоном и этиловым спиртом.

На рис. 2, *а*, *б*, *в*, *г* представлены зависимости Hc/R''_{90} от концентрации для различных фракций при различных оставах бинарного растворителя. Как видно из рис. 1 и 2, значения $\lim(Hc/R''_{90})_{c=0}$, определяемые экстраполяцией зависимостей (2) к $c = 0$, в пределах погрешности не зависят от состава бинарного растворителя γ.

Изменение значения $\lim\ (Hc/R''_{90})_{c=0}$ от состава γ для фракций III-Б и VIII-Б (рис. 2, *в* и *г*) связано, как это будет видно ниже, с изменением поправочного фактора Ф от состава.

На рис. 3, например, приведены полученные нами концентрационные зависимости асимметрии рассеяния света растворами фракции III-Б. Эти зависимости, как известно [2], описываются линейным уравнением

$$\frac{1}{z-1} = \frac{1}{[z]-1} + kc, \tag{4}$$

где k — коэффициент, не зависящий от концентрации, z — асимметрия рассеяния при данной концентрации, измеренная под углами 45 и 135° к падающему пучку; $[z]$ — характеристическая асимметрия, определяемая экстраполяцией зависимости (4) к нулевой концентрации.

Из теории Дебая следует, что $[z] = 1 + 6{,}56\ \overline{h}^2/\lambda_1^2$, где — $\overline{h}^2$ — среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы, а λ_1^2 — квадрат длины падающего света в рассеивающей среде. Знание величин $\overline{h}^2$ позволяет рассчитать [2] поправочные множители Ф, входящие в выражение (2). Величины $[z]$, $\sqrt{\overline{h}^2}$, Ф и $\overline{M}_в$ для фракции III-Б приведены в табл. 1. Из этой таблицы видно, что с учетом изменения асимметрии рассеяния значение молекулярных весов $\overline{M}_в$, определенных для данной фракции, не зависит от состава γ.

Этого следовало ожидать, так как согласно экспериментальным данным Дебая [3] при инкременте $\Delta n / \Delta c = 0{,}219$ для полистирола в смеси бу-

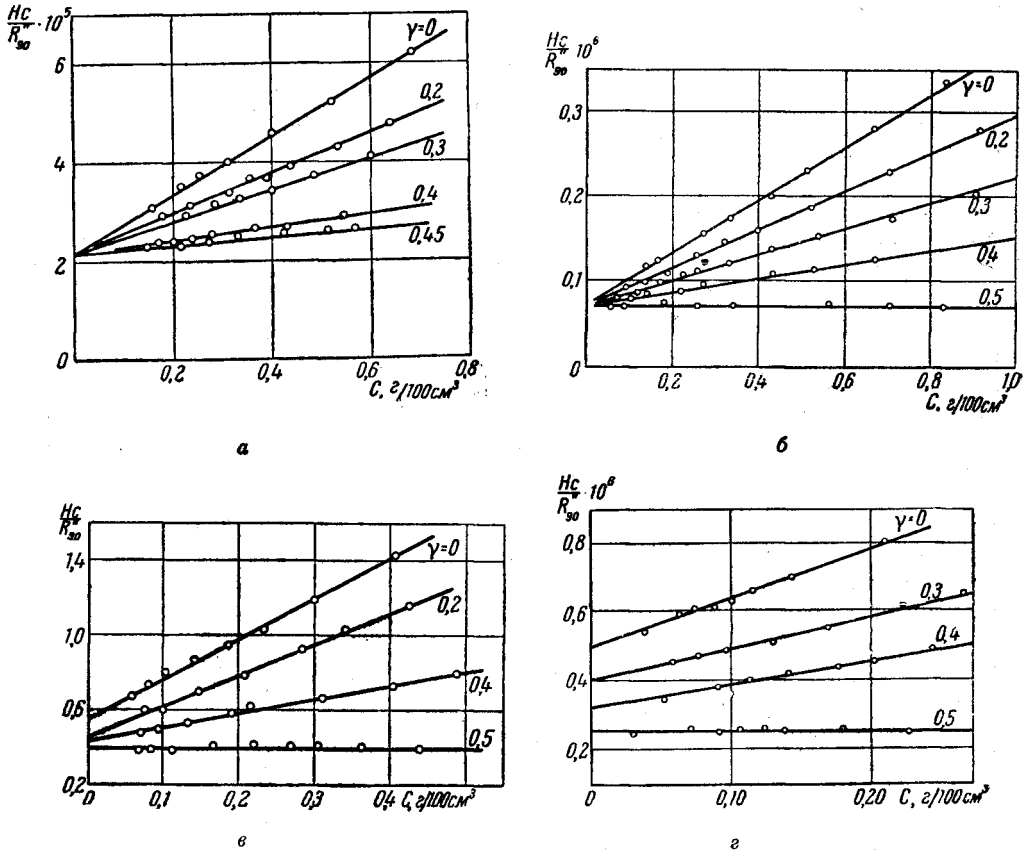

Рис. 2. Зависимости Hc/R_{90}'' от концентрации при различных составах γ: *а* — для фракции IX-Ж; *б* — для фракции XIII-Б; *в* — для фракции VIII-Б; *г* — для фракции III-Б

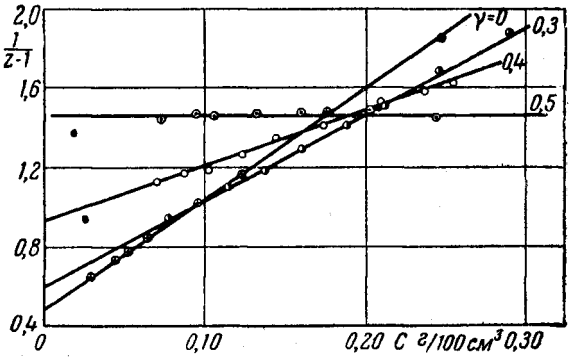

Рис. 3. Концентрационные зависимости асимметрии светорассеяния для фракции III-Б при различных составах бинарного растворителя

танона ($n = 1{,}3814$) с изопропанолом ($n = 1{,}3776$) можно пренебречь значением фактора адсорбции $\alpha \cdot (\partial n / \partial \psi)$ по сравнению с величиной $\Delta n / \Delta c$. В нашей системе, имеющей $\Delta n / \Delta c = 0{,}116$ и разность показателей преломления

растворителя и осадителя 0,0026, это пренебрежение тоже может быть выполнено.

Факт постоянства полученных значений $\overline{M}_в$ при различных составах γ практически очень существенен, так как в критическом растворителе весьма значительна интенсивность рассеяния света, в силу чего повышается точность измерений $\overline{M}$ фракций, имеющих малые молекулярные веса.

Из зависимостей, представленных на рис. 2, *а*, *б*, *в*, *г*, были определены значения вторых вириальных коэффициентов для различных составов γ. Из зависимостей A_2 от γ, приведенных на рис. 4, можно экстраполяцией к $A_2 = 0$ определить критический состав $\gamma_к = 0{,}5 \pm 0{,}02$ для исследованной системы при температуре 19°.

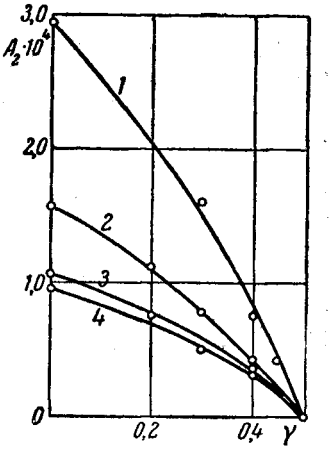

Рис. 4. Зависимости второго вириального коэффициента A_2 от состава бинарного растворителя

1 — фракция IX-Ж; *2* — фракция XIII-Б; *3* — фракция VIII-Б; *4* — фракция III-Б

Таблица 1

γ	[z]	$\sqrt{\overline{h^2}}$ A	$\frac{1}{\Phi_{90°}}$	$\overline{M}_в \cdot 10^{-6}$
0	3,05	2230	3,0	6,0
0,3	2,64	1350	2,4	6,0
0,4	2,07	1620	1,9	5,8
0,5	1,68	1290	1,5	5,9

Таблица 2

Фракция	$M' \cdot 10^{-6}$	$\overline{M}_в \cdot 10^{-6}$
IX-Ж	0,046	0,046
XIII-Б	1,4	1,8
VIII-Б	1,8	2,9
III-Б	2,0	6,0

Расчет зависимостей вторых вириальных коэффициентов от молекулярного веса показал, что они линейны в координатах $\lg A_2 - \lg \overline{M}_в$, что было отмечено Флори [1] для бинарных систем.

Отношение невозмущенных размеров $\sqrt{\overline{h_0^2}}$, определенных при $\gamma = 0{,}5$, к размерам, соответствующим свободному вращению для фракции III-Б полиметилметакрилата, оказалось равным 1,8. Средневесовые молекулярные веса $\overline{M}_в$ и величины $\overline{M}' = M_в \cdot \Phi$ для исследованных фракций приведены в табл. 2, значение $1/\Phi$ для фракции VIII-Б определялось интерполяцией зависимости $1/\Phi$ от M' [2].

Выводы

Определен критический состав $\gamma_к = 0{,}5$ для системы полиметилметакрилат — ацетон — этиловый спирт.

Дана оценка степени свернутости макромолекул полиметилметакрилата.

Показана возможность определения молекулярных весов полиметилметакрилата в бинарном растворителе (ацетон — этиловый спирт).

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 6 IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
2. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, ЖЭТФ, 26, 351, 1954.
3. Debye, J. Chem. Phys., 14, 687, 1946.

DETERMINATION OF THE CRITICAL COMPOSITION OF THE SYSTEM POLYMETHYLMETHACRYLATE — ACETONE — ETHYL ALCOHOL

O. V. Kallistov, M. G. Okuneva

Summary

The light scattering of the tri-component system polymethylmethacrylate — acetone — ethyl alcohol has been measured. As specimens fractions of polymethylmethacrylate were employed, obtained by the method of fractional precipitation. The relation obtained between Hc/R''_{90} and the concentration of the binary solvent enabled the calculation to be made of the second virial coefficients A_2 and of the molecular weights $\overline{M}_B$. The volume fraction of the precipitant] has been determined $\gamma_k = 0.5$ corresponding to the critical state of the system, i. e. to the condition $A_2 = 0$ at the temperature 19°C. An estimation of the degree of coilage of the polymethylmethacrylate macromolecules has been made from the ratio of the undisturbed sizes h_0 to the sizes corresponding to free rotation h_f. The possibility has been shown of determining the molecular weights of polymethylmethacrylate in the binary solvent (acetone — ethyl alcohol).