

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1960

ОБЪЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ И АСИММЕТРИЯ ФОРМЫ ЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

В. Н. Цветков, С. Я. Любина

В предыдущей работе [1] было исследовано влияние объемных эффектов (дальнодействия) на сегментную анизотропию линейных полимерных цепей в растворе.

Изучение двойного лучепреломления в потоке, в условиях отсутствия эффекта формы, показало, что увеличение размеров молекулярного клубка, вызванное эффектами дальнодействия, приводит к возрастанию характеристического двойного лучепреломления $[n]$, пропорциональному росту характеристической вязкости раствора $[\eta]$. Постоянство величины $[n]/[\eta]$ означает, что объемные эффекты не влияют на сегментную анизотропию клубка. Поэтому при увеличении размеров молекулярной цепи в хорошем растворителе величину и число сегментов в молекуле следует считать неизменными. Напротив, распределение сегментов в макромолекуле при этом претерпевает изменение, становясь негауссовым.

Такое изменение сегментной статистики в клубке может в принципе приводить к изменению его формы, так как асимметрия последней различна для цепи с гауссовым [2] и негауссовым [3] распределением масс.

В настоящей работе влияние на форму молекулярной цепи изучается методом двойного лучепреломления в потоке в такой системе полимер—растворитель, в которой роль сегментной анизотропии ничтожно мала по сравнению с ролью эффекта формы [4] в наблюдаемой анизотропии раствора.

Исследуемый образец и методика

В работе была исследована температурная зависимость вязкости и двойного лучепреломления растворов трех фракций полибутилметакрилата (ПБМА) в изопропаноле. Эти же фракции в этилацетате ранее были изучены в другой работе [5]. Молекулярные веса M фракций определяли вискозиметрически в метилэтилкетоне с использованием формулы Чинаи [6]. Для трех исследованных фракций они оказались соответственно равными $6,4 \cdot 10^6$; $2,2 \cdot 10^6$ и $2 \cdot 10^5$.

Как известно, изопропиловый спирт при $21,5^\circ$ является идеальным растворителем для ПБМА. Поэтому измерения вязкости и оптической анизотропии растворов проводили в области температур от θ -точки Флори ($21,5^\circ$) до 45° .

Вискозиметрические измерения проводили в обычном капиллярном вискозиметре с временем истечения изопропанола 70,2 сек. при температуре $21,5^\circ$.

Двойное лучепреломление тех же растворов изучали при помощи динамооптиметра с внешним ротором [7], на установке, использованной ранее [5]. Так как показатель преломления изопропилового спирта, служившего растворителем ($n_s = 1,377$ при $21,5^\circ$), много меньше показателя преломления ПБМА ($n_k = 1,50$), наблюдаемое двойное лучепреломление растворов определяется в значительной степени эффектом формы [4].

Полученные результаты

На рис. 1 представлена зависимость величины приведенной вязкости $[\eta]^* = \eta_{уд} / c$ от концентрации C для второй фракции ($M = 2,2 \cdot 10^6$) ПБМА при различных температурах (от 19,5 до 45°).

Аналогичная зависимость была получена и для других двух фракций (I и III).

При всех температурах, как обычно, точки ложатся на прямые, экстраполияция которых к $C \rightarrow 0$ дает значения характеристических вязкостей $[\eta]$, приведенные в третьем столбце таблицы. Величины постоянных K' уравнения Хаггинса, вычисленные из наклона прямых

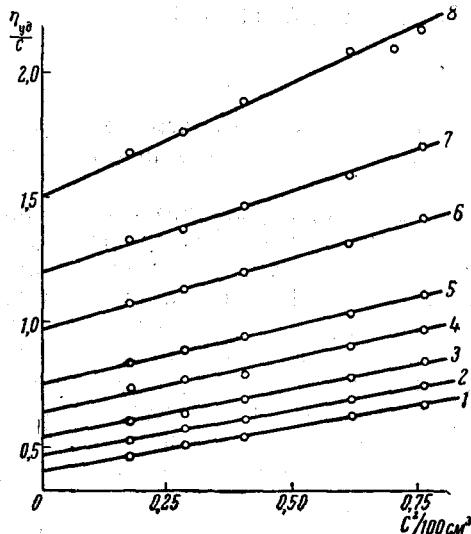


Рис. 1

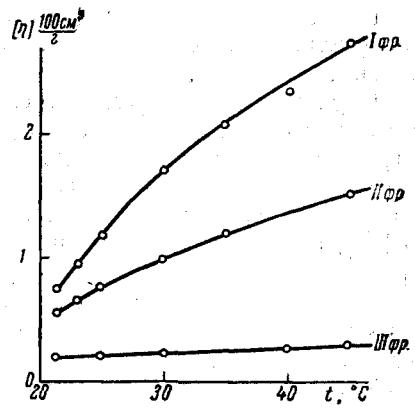


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд} / c$ от концентрации [при различных температурах (в °C) для ПБМА в изопропаноле. Фракция II:

1 — 19,5, 2 — 20,5, 3 — 21,5, 4 — 23, 5 — 25, 6 — 30, 7 — 35, 8 — 45°

Рис. 2. Температурная зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ фракций ПБМА в изопропаноле

$\eta_{уд} / c = f(C)$, представлены в четвертом столбце таблицы. Величины K' , как обычно, резко уменьшаются с повышением температуры, т. е. с улучшением качества растворителя.

Напротив, характеристические вязкости $[\eta]$ фракций возрастают с повышением температуры, т. е. с улучшением качества растворителя и соответствующим развертыванием полимерных цепей. Температурная зависимость $[\eta]$ представлена графически на рис. 2.

Следует иметь в виду, что с переходом от плохого растворителя к хорошему коэффициент Φ уравнения Флори

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M} \quad (1)$$

убывает.

Поэтому среднеквадратичные линейные размеры цепи $(\bar{h}^2)^{1/2}$ при этом возрастают быстрее, нежели $[\eta]^{1/2}$. Так, например, для фракций I в температурном интервале от 21 до 45° статистическая длина цепи $(\bar{h}^2)^{1/2}$ увеличивается в 1,9 раза.

Измерение величины динамического двойного лучепреломления Δn растворов привело к следующим результатам.

Для всех растворов во всем исследованном интервале градиентов скорости g (от 0 до 3000 сек. $^{-1}$) величина Δn положительна и возрастает пропорционально g . Наклон $\Delta n/g$, прямой $\Delta n = f(g)$ для данного раствора уменьшается с ростом температуры.

Характеристические значения вязкости и двойного лучепреломления фракций ПБМА в изопропаноле при различных температурах

№ фракции	Темпера- тура, °C	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ см 2 /с	K'	$[n] \cdot 10^8$	$-\Delta n_e \cdot 10^8$	$[\Delta n]_f \cdot 10^8$	P
Фр. I; $M = 6,4 \cdot 10^6$	45	2,72	0,703	52	3	55	2,06
	40	2,30	0,907	—	2,5	—	—
	35	2,03	0,947	—	2,3	—	—
	30	1,68	1,13	48	1,85	50	2,00
	25	1,17	1,53	44	1,3	45	1,95
	23	0,96	2,17	—	1,1	—	—
	21,5	0,74	3,65	43	0,81	44	1,90
Фр. II; $M = 2,2 \cdot 10^6$	45	1,51	0,40	25,5	1,6	27	2,30
	35	1,20	0,46	—	1,3	—	—
	30	0,98	0,62	23	1,1	24	2,20
	25	0,76	0,77	21,5	0,81	22	2,15
	23	0,65	1,01	—	0,71	—	—
	21,5	0,54	1,33	19,5	0,60	20	2,10
	20,5	0,47	1,62	—	—	—	—
Фр. III; $M = 2,0 \cdot 10^5$	52	0,29	0,57	1,5	0,32	1,82	2,10
	41	0,23	0,93	1,5	0,25	1,75	—
	30	0,19	1,2	1,5	0,21	1,70	—
	25	0,174	1,06	1,5	0,19	1,69	2,00
	23	0,165	0,92	1,55	0,19	1,73	—
	22	0,158	0,86	1,55	0,17	1,72	—
	21	0,151	1,0	1,6	0,16	1,77	2,06

В качестве примера, на рис. 3 изображена зависимость величины $\Delta n/g$ от температуры для растворов различной концентрации фракции II.

Используя экспериментальные кривые $\Delta n/g = f(C)$ и значения вязкости растворителя η_0 можно получить величины приведенного двойного лучепреломления растворов $[n]^* = \Delta n/g\eta_0 C$ для различных концентраций и температур. Полученные результаты представлены графически на рис. 4, 5, 6, где дана концентрационная зависимость величины $\Delta n/g\eta_0 C$, полученная при различных температурах для трех исследованных фракций.

Кривые зависимости $[n]^* = f(C)$ имеют сложную форму, резко отличную от формы кривых $[\eta]^* = f(C)$, приведенных на рис. 1.

Для низкомолекулярной фракции (рис. 4) при высоких температурах концентрационная зависимость выражена слабо, однако с понижением температуры она резко усиливается и вблизи 0-точки проявляется весьма заметно. При этом во всей области температур и концентраций она положительна ($[n]^*$ возрастает с концентрацией).

Для высокомолекулярных фракций (рис. 5, 6) в области малых концентраций концентрационная зависимость $[n]^*$ отрицательна ($[n]^*$ убывает с ростом C) и проявляется тем резче, чем выше температура. С повышением концентраций концентрационная зависимость меняет знак, становясь положительной, причем перемена знака и последующее возрастание $[n]^*$ с ростом C происходит тем резче, чем ниже температура раствора. Поэтому для высокомолекулярных фракций кривые $[n]^* = f(C)$, соответствующие различным температурам, на графике пересекаются.

Экстраполяция кривых (рис. 4, 5, 6) к $C \rightarrow 0$ дает величину характеристического двойного лучепреломления $[n] = \lim_{c \rightarrow 0} [n]^*$, соответствую-

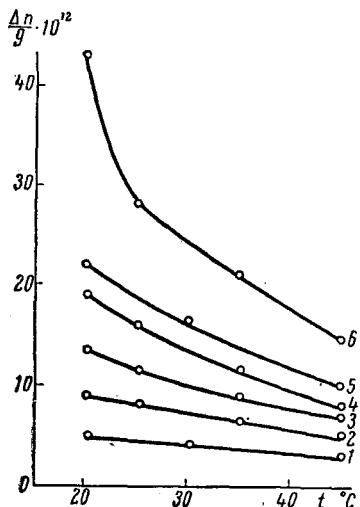


Рис. 3

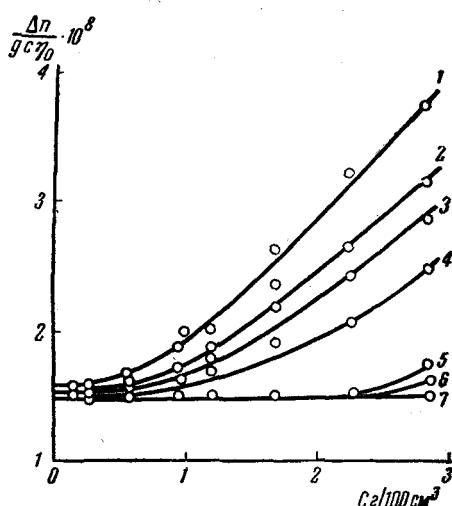


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость динамического двойного лучепреломления $\Delta n/g$ растворов фракции II ($M = 2,2 \cdot 10^6$) ПБМА в изопропаноле при различных концентрациях C (%)

1 — 0,1, 2 — 0,2, 3 — 0,303, 4 — 0,43, 5 — 0,5, 6 — 0,76%

Рис. 4. Концентрационная зависимость приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/gc\eta_0$ растворов фракции III ($M = 2 \cdot 10^5$) при различных температурах ($^\circ\text{C}$)

1 — 21, 2 — 22, 3 — 23, 4 — 25, 5 — 30, 6 — 31, 7 — 52°

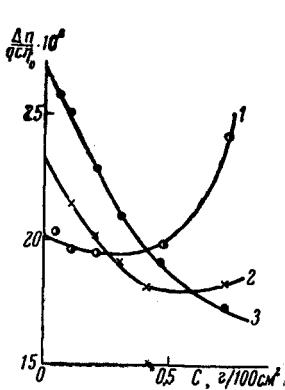


Рис. 5

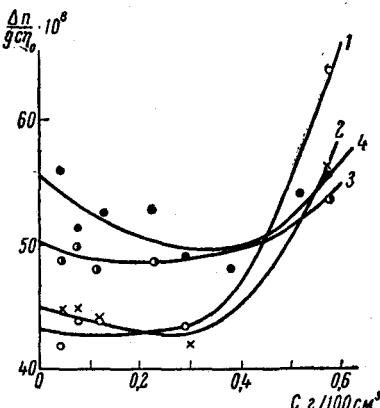


Рис. 6

Рис. 5. Концентрационная зависимость приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/gc\eta_0$ растворов фракции II ($M = 2,2 \cdot 10^6$) при различных температурах ($^\circ\text{C}$)

1 — 20; 2 — 30; 3 — 45°

Рис. 6. Концентрационная зависимость приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/gc\eta_0$ растворов фракции I ($M = 6,4 \cdot 10^6$) при различных температурах ($^\circ\text{C}$)

1 — 21,5, 2 — 25, 3 — 30, 4 — 41°

щего данной температуре. Полученные таким образом значения $[n]$ приведены в столбце 5 таблицы. Для фракции III значения $[n]$ практически совпадают для всех температур. Для высокомолекулярных фракций (I и II) величины $[n]$ слабо возрастают с повышением температуры.

Обсуждение результатов

При интерпретации полученных результатов прежде всего следует иметь в виду, что двойное лучепреломление, наблюдаемое в системе ПБМА — изопропанол, является практически эффектом формы [4].

Для бесконечно разбавленного раствора доля характеристического двойного лучепреломления, вносимая собственной анизотропией молекул $[n]_e$, может быть вычислена по известной [5] сегментной анизотропии ПБМА $a_1 - a_2$ по теории Куна [8]:

$$[n]_e = \frac{4\pi}{45} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{KTn_s} \cdot [\eta] \cdot (a_1 - a_2) \quad (2)$$

Подставляя в (2) найденное нами ранее [5] значение $a_1 - a_2 = -14 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и используя величины $[\eta]$, помещенные в третьем столбце таблицы, получаем значения $[n]_e$, приведенные в столбце 6 той же таблицы. Непосредственное сравнение столбцов 5 и 6 таблицы показывает, что величина $[n]_e$ составляет лишь небольшую часть наблюдаемого эффекта $[n]$, являющегося суммой $[n]_e$ и эффекта формы $[n]$:

$$[n] = [n]_e + [n]_f. \quad (3)$$

Значения $[n]_f$, вычисленные с помощью (3) по данным столбцов 5 и 6 таблицы, помещены в столбце 7.

Так как наблюдаемое двойное лучепреломление является эффектом формы, его концентрационная зависимость в хорошем растворителе должна быть аналогична концентрационной зависимости молекулярной анизотропии формы θ_f , теория которой была развита в работе [9].

По этой теории, вследствие «оптического взаимодействия» молекулярных клубков, с увеличением концентрации раствора эффективная анизотропия формы клубка θ_f уменьшается согласно уравнению

$$\theta_f = \theta_f(1 - K[\eta]C + \dots), \quad (4)$$

где K — положительная константа, θ_f — анизотропия формы клубка в бесконечно разбавленном растворе.

Таким образом, уменьшение приведенного двойного лучепреломления $[n]^*$ с ростом концентрации, наблюдаемое у высокомолекулярных фракций в области малых концентраций (рис. 5 и 6), по крайней мере качественно, может быть объяснено с помощью уравнения (4). Напротив, резкое возрастание $[n]^*$ с концентрацией в области больших концентраций, наблюдаемое у всех фракций, в особенности при температурах, близких к θ -точке (рис. 4, 5, 6), очевидно является эффектом, противоположным оптическому взаимодействию, и не может быть им объяснено.

Нам представляется, что это явление имеет совсем иную природу и связано с образованием молекулярных микроагрегатов в растворе при температурах, близких к температуре расслоения высокомолекулярного и низкомолекулярного компонентов. По-видимому, оно имеет аналогию с процессами, имеющими место в бинарных жидких смесях и проявляющимися в аномально большом электрическом двойном лучепреломлении [10] и аномальной деполяризации светорассеяния (кришнан-эффект) [11] вблизи критической температуры смешения компонентов.

Естественно, что явление агрегации протекает тем интенсивнее, чем выше концентрация раствора, что и наблюдается на опыте.

Характерно, что эта агрегация не сказывается на вязкости раствора, поскольку кривые рис. 1 не обнаруживают аномального хода. Этот факт

легко объясним, так как образование ничтожного количества частиц «надмолекулярной» структуры в растворе практически не изменяет его вязкости, однако может весьма резко повлиять на его динамооптические свойства.

На рис. 7 графически представлена температурная зависимость характеристического двойного лучепреломления формы $[n]_f$, полученная для трех исследованных фракций.

Для низкомолекулярной фракции III величина $[n]_f$ практически не изменяется с температурой. Для фракций I и II она возрастает на 15–20% с повышением температуры на 30° от 0°

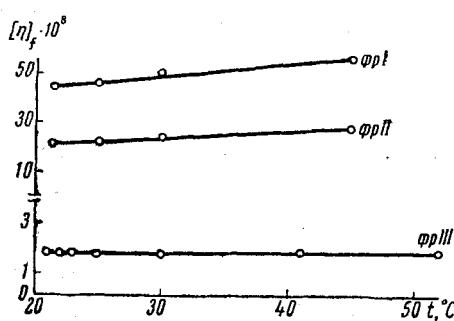


Рис. 7. Температурная зависимость характеристического двойного лучепреломления формы $[n]_f$ для фракций ПБМА в изопропаноле

точки. При этом характеристические вязкости растворов в тех же условиях изменяются в несколько раз (рис. 2). Таким образом, объемные эффекты, резко изменяя размеры молекулярных клубков в растворе и столь же сильно увеличивая собственное двойное лучепреломление раствора $[n]_e$ [1], мало сказываются на величине двойного лучепреломления формы. Для количественного обсуждения этого факта обратимся к теории эффекта формы, согласно которой [4]

$$[n]_f = \frac{1}{120\pi\rho^2 RT} \cdot \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2}{n_s^3} \cdot M \cdot f(P) \quad (5)$$

где ρ — плотность сухого полимера, а $f(P)$ — функция отношения осей молекулярного эллипсоида P .

Множитель, стоящий перед $f(P)$ в правой части уравнения (5), практически не может заметно измениться с повышением температуры от 20 до 50°. Поэтому некоторое увеличение $[n]_f$, наблюдаемое при повышении температуры у высокомолекулярных фракций (таблица), можно отнести лишь за счет соответствующего возрастания величины $f(P)$.

Наиболее заметно это возрастание у фракций I и II, где оно составляет около 25%. Но, как следует из вида функций $f(P)$ (см., например, [12]), такому возрастанию $f(P)$ соответствует увеличение P менее чем на 10%. Значения P , вычисленные по (5), приведены в последнем столбце таблицы.

Таким образом, объемные эффекты, резко увеличивая размеры молекулярных клубков в растворе, лишь весьма незначительно изменяют асимметрию их формы.

«Разбухание» молекулярного клубка за счет сил дальнодействия происходит практически «изотропно», как в смысле неизменности собственной (сегментной) анизотропии [1] макромолекулы, так и в отношении ее геометрической формы.

Выводы

Исследована температурная зависимость вязкости и двойного лучепреломления в потоке трех фракций полибутилметакрилата (ПБМА) в изопропаноле.

Установлено, что улучшение качества растворителя (за счет изменения температуры), приводящее к увеличению характеристических вязкостей растворов в несколько раз, лишь весьма незначительно изменяет характеристические значения их двойного лучепреломления.

Этот результат означает, что объемные эффекты (дальнодействие), резко увеличивая размеры молекулярных цепей в растворе, мало влияют на асимметрию формы молекулярных клубков.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
24 IX 1959

ЛИТЕРАТУРА]

1. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, М. С. Саввон, И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., 1, 1407, 1959.
2. W. Kuhn, Kolloid. Zs., 68, 2, 1934.
3. A. Peterlin, Reports Stefan Institute, 5, 61, 1958.
4. B. N. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
5. B. N. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 1, 857, 1959.
6. S. N. Chinai, J. Polymer Sci., 21, 417, 1956.
7. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 23, 690, 1952.
8. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. acta, 26, 1935, 1943.
9. E. V. Frisman, V. N. Tsvetkov, J. Polymer Sci., 30, 297, 1958.
10. G. Piekarz, J. physique, 5, 54, 1934.
11. R. Krishnan, Proc. Indian Acad. Sci., 1, 211, 1934.
12. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Ж. техн. физ., 29, 885, 1959.

VOLUME EFFECTS AND THE SHAPE ASYMMETRY OF MACROMOLECULAR CHAINS IN SOLUTION

V. N. Tsvetkov, S. Ya. Lyubina

S u m m a r y

With the purpose of studying the effect of long range interaction on the shape asymmetry of molecular chains in solution, concurrent measurements of the viscosity and flow birefringence of polybutylmethacrylate in isopropanol solutions have been measured at different temperatures.

It has been shown that increase in the long range interaction on elevating the solution temperature, leading to considerable increase in the molecular dimensions, has practically no effect on the shape asymmetry of the molecular coils in solution.