

**АСИММЕТРИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ В РАСТВОРАХ
ПОЛИСТИРОЛА В ЦИКЛОГЕКСАНЕ**

B. E. Эскин

Введение

При исследовании свойств макромолекул в растворах определение их размеров имеет первостепенное значение.

Если исключить не получившую широкого распространения методику рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами, то измерение асимметрии рассеяния видимого света является единственным непосредственным методом определения размеров макромолекулярных клубков в растворах. Другие методы основаны на тех или иных теориях гидродинамических свойств полимерных клубков, испытывающих трение о растворитель при своем перемещении (вращательном или поступательном). Метод светорассеяния, оперирующий с мгновенно покоящейся макромолекулой, свободен от каких-либо предположений об ее гидродинамических свойствах. Однако так как интенсивности рассеяния разбавленных растворов достаточно малы и измерение асимметрии $< 10\%$ находится на пределе возможностей эксперимента, то надежное применение классического метода асимметрии рассеяния [1] ограничено макромолекулами, размеры которых в растворе не менее 500—600 Å [2].

Между тем, определение размеров макромолекул в области молекулярных весов 10^4 — 10^5 представляет особый интерес, так как именно в этой области происходит постепенный переход от жестких, слабо изогнутых палочкообразных молекул (какими являются цепочки, содержащие несколько десятков углеродных атомов [3]), к статистически свернутому, непротекаемому растворителем клубку. Поэтому разработка метода определения размеров макромолекул в этой области молекулярных весов представляется весьма желательной.

Теоретические основы такого метода содержатся в работе Дебая [4], посвященной критической опалесценции жидких смесей. Последняя, как показано в цитируемой работе, должна обладать асимметрией, резко возрастающей при приближении к критической температуре смешения. Величина асимметрии связывается определенным образом со средним радиусом действия межмолекулярных сил l . Для смесей низкомолекулярных жидкостей асимметрия критической опалесценции была обнаружена в 1950 г. Зиммом [5] и соответствующее вычисление дает для l разумную величину (≈ 10 Å) [4]. Применяя развитую им теорию явления к растворам полимеров, Дебай связывает l с размерами макромолекулярных цепей в растворе и выводит соотношение между величиной асимметрии рассеяния и среднеквадратичными размерами полимерных клубков (\bar{h}^2) $^{1/2}$ [4].

Как уже сообщалось [6], мы обнаружили асимметрию критической опалесценции в системе полистирол—циклогексан. Были сообщены также [6, 7] некоторые предварительные результаты о попытках определения размеров клубков низкомолекулярного полистирола. В этой статье излагаются результаты измерений асимметрии критической опалесценции в растворах весьма узких фракций полистирола в циклогексане.

Методика

Асимметрия рассеяния измерялась нами на фотоэлектрическом нефелометре [8] в интервале углов от 25 до 150°. Кювета и термостат описаны в [9]. Терmostатирование производилось при помощи обычного циркуляционного термостата ТС-15 с точностью до 0,05°. Длина волны применявшегося света соответствовала 5460 Å. Молекулярные веса использованных в работе фракций полистирола определялись на том же фотоэлектрическом нефелометре по интенсивности рассеяния растворов в циклогексане при 34° (θ — точка системы). При этой температуре растворы самой низкомолекулярной фракции IX-3 вовсе не обладали асимметрией рассеяния, растворы двух других фракций давали незначительную асимметрию ($\approx 5-10\%$), соответствовавшую в пределах погрешности измерений их молекулярному весу.

Использованные в работе фракции были получены из исходного образца полистирола двухстадийным фракционированием (последнее производилось дробным осаждением из бензольных растворов метанолом) так, что они составляли по весу $\sim 1\%$ исходного полимера.

Результаты измерений и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость обратной интенсивности рассеяния $1/I_\theta$ от $\sin^2 \theta/2$ (здесь θ — угол рассеяния; величина I_{90° принята за

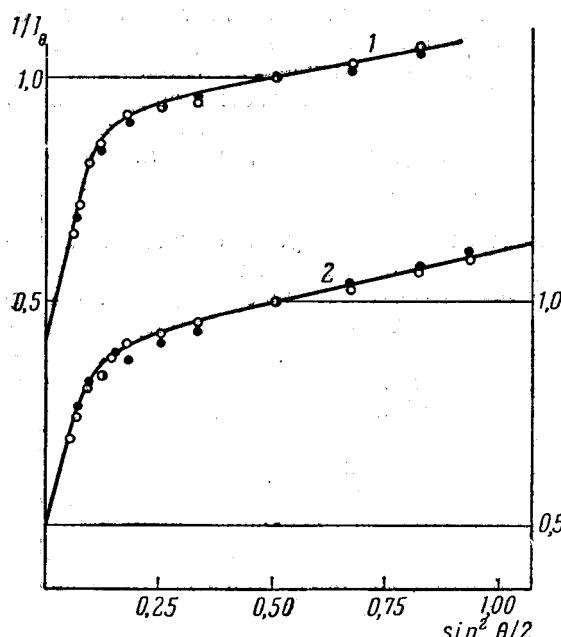


Рис. 1. Асимметрия критической опалесценции в растворе фракции V-3 в циклогексане ($M = 2,4 \cdot 10^6$):

$$c = 1,02 \text{ г/дл}; 1 — \Delta T = 1,1^\circ; 2 — \Delta T = 1,3^\circ$$

Причина, возможно, заключается в некоторых приближениях, содержащихся в теории Дебая [4]. В частности, учет более высоких, чем вторая, степеней флуктуации и ее градиента может повлечь появление в (1) членов, содержащих последние степени $\sin \theta/2$.

В предварительном сообщении [6] было высказано предположение, что нелинейность зависимости $I_\theta^{-1} (\sin^2 \theta/2)$ связана с недостаточной мо-

1) для раствора фракций V-3 при двух температурах, отличающихся на 1,1 и 1,3° от критической температуры смешения. После прямолинейного участка на малых углах кривые имеют перегиб и далее прямую ветвь в области больших углов рассеяния.

Согласно теории Дебая [уравнение (27) работы [4]]:

$$\frac{1}{I_\theta} = A [(T/T_k - 1) + B \sin^2 \theta/2], \quad (1)$$

где T_k — критическая температура смешения; A и B — постоянные для данной температуры опыта T и концентрации раствора c .

Соотношение (1) требует, таким образом, линейной зависимости $1/I_\theta$ от $\sin^2 \theta/2$ во всем интервале значений θ от 0 до 180°. В системе полистирол—циклогексан, как видно из рис. 1, это не имеет места.

нодисперсностью фракций, полученных в результате одностадийного фракционирования. Так как измерения асимметрии производятся достаточно близко к критической температуре смешения ($1-3^\circ$ от T_k при $M \approx 10^5$), то из растворов таких фракций начинает при этом выпадать в осадок содержащаяся в них в незначительном количестве более высокомолекулярная часть. Это сказывается в том, что измеряемая асимметрия I_{30}/I_{150} медленно, но непрерывно возрастает со временем при постоянной темпера-

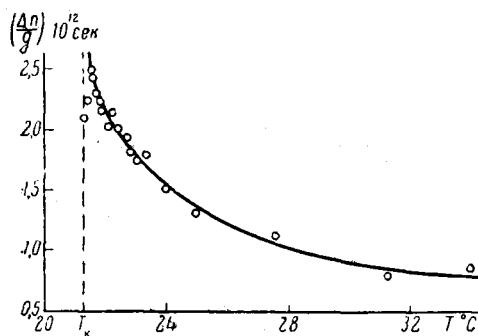


Рис. 2

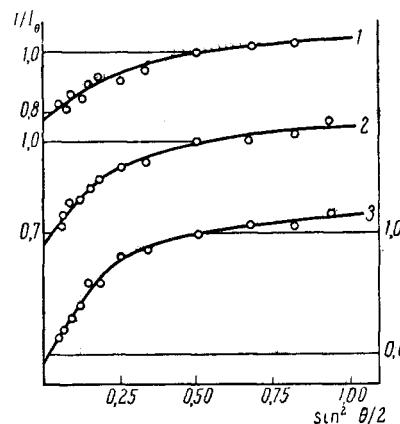


Рис. 3

Рис. 2. Динамическое двойное лучепреломление в растворе фракции $V=3$; $c=1,02$ г/дл
Рис. 3. Асимметрия критической опалесценции в растворе фракции $V-9$ в циклогексане ($M = 9 \cdot 10^4$):

$$c = 0,70; 1 - \Delta T = 3,8^\circ; 2 - \Delta T = 3,3^\circ; 3 - \Delta T = 2,9^\circ$$

туре (даже когда осадок не наблюдается визуально), достигая весьма больших значений.

При дальнейших исследованиях, проведенных с весьма узкими фракциями полистирола ($\approx 1\%$ от исходного), было установлено, что форма кривых рис. 1 не связана с полидисперсностью. При работе с растворами весьма узких фракций V-3 и V-9 постоянное значение асимметрии I_{30}/I_{150} устанавливалось в течение 40–50 мин., а затем оставалось неизменным в продолжение многих часов. На рис. 1 черные и светлые кружки относятся к сериям измерений раствора данной концентрации, выполненным в разные дни. Форма кривых при этом хорошо воспроизводится. Для того чтобы убедиться в чистоте раствора при температуре измерений асимметрии и в отсутствии мелкодисперсного, взвешенного и невидимого глазом осадка, мы обратились к методике динамического двойного лучепреломления. Последнее весьма чувствительно к присутствию в растворе ничтожной коллоидной примеси. При этом мы обнаружили [10] для растворов фракции V-3 в циклогексане резкое возрастание динамического двупреломления (отрицательного по знаку) при понижении температуры от θ -точки (34°) до критической температуры смешения раствора. На рис. 2 воспроизведен результат одной серии измерений. Появление в растворе осадка, частицы которого дают положительное по знаку двойное лучепреломление формы, немедленно проявляется в резком уменьшении величины отрицательного двупреломления раствора. Это действительно и наблюдается при температуре, отстоящей от T_k на $0,2^\circ$. Таким образом, измерение динамического двупреломления растворов показывает, что до ближайших окрестностей T_k растворы весьма узких фракций полистирола в циклогексане не содержали осадка полимера.

На рис. 3 и 4 представлены кривые $I_0^{-1}(\sin^2 \theta/2)$ для фракций V-9 и IX-3. На этих рисунках отчетливо выражено увеличение начального

наклона кривых при приближении к критической температуре смешения — при уменьшении ΔT ($\Delta T = T - T_k$).

Критические температуры смешения T_k находятся следующим образом. Из соотношения (1) можно получить:

$$\frac{I_{180^\circ}}{I_0} = \frac{(T - T_k)}{(T - T_k) + B} = \frac{\Delta T}{\Delta T + B}. \quad (2)$$

Откладывая графически зависимость полной асимметрии рассеяния I_{180°/I_0 от температуры T и экстраполируя к величине $I_{180^\circ}/I_0 = 0$, можно определить значение T_k для раствора данной концентрации c . Это непосредственно следует из соотношения (2): при $\Delta T = 0$ полная

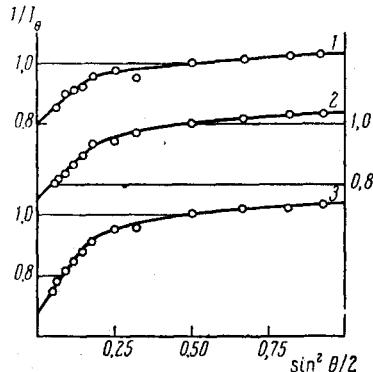


Рис. 4

Рис. 4. Асимметрия критической опалесценции в растворе фракции IX-3 в циклогексане ($M = 2,3 \cdot 10^4$):

$$c = 1,38 \text{ г/дл}; 1 - \Delta T = 2,0^\circ; 2 - \Delta T = 1,7^\circ; 3 - \Delta T = 1,4^\circ$$

Рис. 5. График определения T_k :

1 — для фракции V-3; $c = 1,02 \text{ г/дл}$ (ось T — внизу); 2 — для фракции IX-3, $c = 1,38 \text{ г/дл}$ (ось T — вверху)

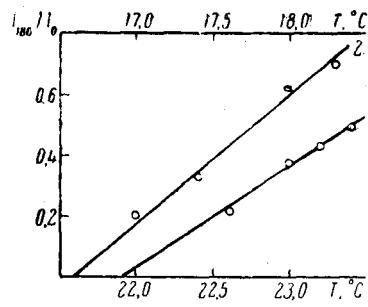


Рис. 5

асимметрия $I_{180^\circ}/I_0 = 0$. Примеры такого определения T_k путем экстраполяции к нулю величины I_{180°/I_0 представлены на рис. 5 для растворов фракций V-3 и IX-3. Для растворов фракций V-3 и V-9 значение T_k , определенное путем графической экстраполяции, хорошо совпало с T_k , определяемым по-видимому помутнению растворов в точке высыпания. Для раствора фракции IX-3 T_k определялось только графически, так как осадок в нем настолько мелкодисперсный, что точку высыпания не представлялось возможным фиксировать визуально.

То обстоятельство, что в исследованных растворах в циклогексане зависимость $I_0^{-1}(\sin^2 \theta/2)$ не прямолинейна, оставляет все же возможность определения размеров макромолекул на основе теории Дебая [4] по наклону начального прямолинейного участка кривых. Действительно, если последующее уточнение теории явления и приведет к появлению в соотношении (1) членов с более высокими степенями $\sin \theta/2$, то в области малых углов θ всегда можно ограничиться членом, содержащим $\sin^2 \theta/2$. Для использования начального наклона из соотношений (29') и (40) работы Дебая [4] можно получить:

$$\frac{\bar{h^2}}{\lambda^2} = \frac{9}{4\pi^2} \frac{(I_0 - I_{180^\circ}) \Delta T}{T_k \sin^2 \theta/2}, \quad (3)$$

где $(\bar{h^2})^{1/2}$ — среднее квадратичное расстояние между концами полимерного клубка; λ — длина световой волны в растворе; остальные величины имеют прежнее значение, причем угол θ берется в интервале начально-

то, прямолинейного участка кривой $I_0^{-1} (\sin^2 \theta / 2)$. Из (3) следует окончательно:

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \frac{\lambda}{2,09} \left[\frac{(I_0/I_0 - 1) \Delta T}{T_K \sin^2 \theta / 2} \right]^{1/2}. \quad (4)$$

В таблице результатов измерений представлены для каждого раствора значения c , T_K , ΔT , начальный наклон $[(I_0/I_0) - 1]/\sin^2 \theta / 2$ и результаты вычисления $(\bar{h}^2)^{1/2}$ по соотношению (4). Средний разброс определенных из начального наклона значений $(\bar{h}^2)^{1/2}$ от среднего составляет 10%. В последнем столбце таблицы приведены значения $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ размеров клубков поли-

Результаты измерений

Фракция	$M \cdot 10^{-3}$	$c, \%$	$T_K, ^\circ K$	$\frac{\Delta T}{T - T_K}$	$\frac{(I_0/I_0) - 1}{\sin^2 \theta / 2}$	$(\bar{h}^2)^{1/2}, \text{ \AA}^\circ$	$(\bar{h}_0^2)^{1/2}, \text{ \AA}^\circ$
V-3	240	1,02	295,1	1,5	7,2	350	
				1,3	7,9	340	
				1,1	10,2	350	
	0,46	294,4	2,3	5,8	390		
				2,1	7,2	410	
				0,25	293,8	360	
	0,25	293,8	2,7	5,4	410		
				2,5	6,0		
				Среднее		370 ± 30	340
V-9	90	1,01	290,5	3,4	2,0	280	
				3,2	2,1	270	
				3,0	3,0	320	
	0,70	289,9	3,8	1,0	210		
				3,3	1,8	260	
				2,9	2,6	280	
	0,39	289,0	4,1	1,7	280		
				3,7	2,5	320	
				Среднее		280 ± 30	210
IX-3	23	1,38	289,8	2,0	1,3	170	
				1,7	1,3	160	
				1,4	2,3	190	
Среднее					170 ± 20	110	

стирола в растворе в отсутствие объемных эффектов. Как установлено [11], $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ в 2,3 раза превышает размеры клубков $(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$, определяемые свободным вращением всех звеньев цепи, вычисляемые по соотношению

$$(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2} = 3,08 \cdot P^{1/2} \text{ \AA}, \quad (5)$$

обычному [12] для поливиниловых цепей (здесь P — степень полимеризации).

Для вычисления размеров клубков по соотношению (4) нами использованы измерения асимметрии при таких температурах, когда начальный наклон кривых не слишком велик, и определение его является поэтому наиболее надежным.

Сопоставление $(\bar{h}^2)^{1/2}$, определяемого по асимметрии критической опалесценции, и $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$, вычисленного по (5) из молекулярного веса M , показывает, что согласие их, вполне удовлетворительное для фракции V-3,

значительно ухудшается при уменьшении размеров макромолекул (молекулярного веса).

Укажем, что характеристическая вязкость полистирола в циклогексане $[\eta]$, измеренная вблизи T_k , оказывается на 25% меньшей, чем в θ -точке системы, т. е. при $34,0^\circ$ (для фракции V-3). Если полагать, что коэффициент Φ в известном соотношении Флори [12]

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M} \quad (6)$$

остается в этом интервале температуры неизменным, то размеры $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ следует уменьшить еще на 8%. Однако общая тенденция изменения Φ при переходе от хороших растворителей к θ -растворителю [11, 13] заставляет скорее ожидать дальнейшего увеличения Φ по мере охлаждения растворов ниже θ -точки системы и дальнейшего уплотнения клубков. Поэтому истинные размеры клубков вблизи T_k могут отличаться от $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ и более чем на 8%. Таким образом, согласие размеров клубков, вычисляемых из асимметрии критической опалесценции и по молекулярному весу (или по характеристической вязкости $[\eta]$, дающей для фракции V-3 $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 310 \text{ \AA}$ при $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$), пока можно считать лишь качественным, причем оно ухудшается при уменьшении $(\bar{h}^2)^{1/2}$. Тем не менее даже качественное совпадение при первом применении нового метода следует считать обнадеживающим. Кроме дальнейшего уточнения теории, представляется желательным улучшение экспериментальной методики в направлении измерения I_θ в области $\theta < 25^\circ$ и термостатирования по крайней мере до $0,01^\circ$. Расширение интервала измерений до $\theta = 10^\circ$ значительно увеличит надежность определения начального наклона кривых, особенно при малых ΔT .

Выходы

1. Обнаружена асимметрия критической опалесценции в растворах полистирола в циклогексане.

2. Измерение в интервале углов $25-150^\circ$ показывает, что зависимость I_θ^{-1} от $\sin^2 \theta/2$ не линейна, в противоречии с теорией явления, развитой Дебаем.

3. Вычисленные по начальному наклону графиков $I_\theta^{-1} (\sin^2 \theta/2)$ размеры клубков полистирола находятся в качественном согласии с размерами, определяемыми по молекулярному весу или характеристической вязкости.

4. Это согласие ухудшается при уменьшении молекулярного веса от $2 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^4$.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debue, J. Phys. Coll. Chem., 51, 18, 1947.
2. N. T. Notley, P. Debue, J. Polymer Sci., 24, 275, 1957.
3. В. Н. Цветков, В. А. Маринин, Докл. АН СССР, 62, 67, 1948.
4. P. Debue, J. Chem. Phys., 31, 680, 1959.
5. B. H. Zimm, J. Phys. a. Coll. Chem., 54, 1300, 1950.
6. Б. Сказка, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолекул. соед., 2, 627, 1960.
7. В. Е. Эскин, VII научная конференция ИВС АН СССР, Тезисы докладов, Л. Февраль, 1960.
8. В. Е. Эскин, Ж. техн. физ., 28, 1459, 1958.
9. В. Е. Эскин, Визуальный круговой нефелометр. Изд. ФВИНИТИ, М., 1959.
10. В. Е. Эскин, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 2, 806, 1960.

-
11. W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, J. Phys. Chem., 59, 1166, 1955.
 12. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
 13. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физ., 29, 1117, 1959.

DISYMMETRY OF THE CRITICAL OPALESCENCE OF POLYSTYRENE IN CYCLOHEXANE SOLUTION

V. E. Eskin

S u m m a r y

Measurements of the disymmetry of the critical opalescence carried out in cyclohexane solutions of very narrow polystyrene fractions make it possible to calculate the dimensions of low molecular polystyrene coils. The dimensions were in qualitative agreement with those determined from the molecular weight and intrinsic viscosity of the fractions. There is greater deviation when M is lowered from 2×10^5 to 2×10^4 .

The shape of the disymmetry curves indicates that further light must be thrown on this phenomenon.