

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИЧЕСКОГО ДВОЙНОГО
ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ
В «ИДЕАЛЬНОМ» РАСТВОРИТЕЛЕ

Э. В. Фрисман, Сюй Мао

Величина и знак двойного лучепреломления в потоке растворов полимеров существенно зависят от свойств выбранного растворителя [1—4]. Разумеется, что влияние свойств растворителя на знак двойного лучепреломления имеет место лишь в случае отрицательной собственной анизотропии макромолекул.

Известно [5], что динамооптическую постоянную $[n]$ можно представить суммой

$$[n] = [n]_i + [n]_f, \quad (1)$$

в которой $[n]_i$ обусловлено оптической анизотропией макромолекул, а $[n]_f$ — асимметрией ее формы (эффектом формы).

При этом

$$[n]_i = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} [\eta](\alpha_1 - \alpha_2), \quad (2)$$

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

Здесь n_s и n_k — показатели преломления растворителя и полимера; $(\alpha_1 - \alpha_2)$ — разность поляризумостей сегмента; M — молекулярный вес полимера; ρ — его плотность; $f(P)$ — функция отношения осей молекулярного эллипсоида. Уравнения (2) и (3) показывают, что для данного образца соотношение между $[n]_i$ и $[n]_f$ зависит от величины $(n_k - n_s)$ и термодинамических свойств раствора. Значение $[n]_i$ в хорошем растворителе больше, чем в плохом. Величина же $[n]_f$ практически не зависит от качества растворителя, так как изменение $f(P)$, вызванное объемными эффектами, играет весьма малую роль [2, 6—8]. При увеличении температуры растворов полимера в «идеальном» растворителе величина $[n]_i$ возрастает пропорционально характеристической вязкости $[\eta]$ [9]. Таким образом, сегментная анизотропия не зависит от температуры. Величина же $[n]_f/[\eta]$, пропорциональная анизотропии формы, естественно, должна убывать с ростом температуры.

Как показал Дебай [10], вблизи критической температуры растворения должна наблюдаться асимметрия рассеяния света в растворах полимеров, размеры макромолекул которых значительно меньше длины световой волны. Экспериментально этот факт наблюдался в работе [11].

Указанное влияние связано со значительными флуктуациями состава, возникающими вблизи критической температуры растворения. Нам представляется, что изучение динамического двойного лучепреломления в области температур, примыкающей к критической, может дать некоторое представление о характере областей флуктуаций («агрегатов»).

Этому вопросу и посвящена излагаемая работа.

1. Метод исследования. Динамооптиметр

Величину двойного лучепреломления в потоке (Δn) измеряли на оптической установке с полутеневым компенсатором [12]. Разность хода компенсатора $\delta = 0,0205\lambda$ ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$).

В настоящей работе использован универсальный динамооптиметр, конструкция которого несколько видоизменена в сравнении с созданной ранее [12].

Основное преимущество этого прибора заключается в том, что подшипники изолированы от раствора. Последнее использовано также в работе [13]. Стальная ось, вращающаяся в двух подшипниках, расположенных внутри прибора, рис. 1, имеет в верхней своей части хорошо обработанную коническую поверхность. Подобная поверхность обрабатывается внутри ротора, который садится на стальную ось.

Во избежание проворотов на оси прибора сделана шпонка. Ротор и статор изготовлены из латуни и покрыты слоем никеля. Через внутреннюю и внешнюю части статора прогоняется термостатирующая жидкость.

Наблюдения вели через прорези, сделанные в полом роторе, т. е. динамооптиметр использовали как прибор с внешним ротором.

Рабочая длина прибора $l = 10 \text{ см}$, величина зазора $\Delta r = 0,082 \text{ см}$.

2. Исследованная система и результаты измерений

Измеряли температурную зависимость величины двойного лучепреломления в системе полистирол — циклогексан. Молекулярный вес исследованной фракции равнялся $M \approx 3,0 \cdot 10^5$.

Интервал температур, в котором изучали двойное лучепреломление, составлял $30-21,5^\circ$. Для определения температуры использовали термопару (меди-константан), один из спаев которой вводили в специальное гнездо динамооптиметра, второй соединяли с чувствительным термометром, помещенным в терmostате. Разность температур определяли зеркальным гальванометром.

Изучали концентрации от 0,5 до $5 \text{ г}/100 \text{ см}^3$. Для всех изученных концентраций проведены температурные измерения относительной вязкости.

В качестве примера мы приводим зависимости $\Delta n = f(g)$ (g — градиент скорости) для двух концентраций при разных температурах. Экспериментальные данные, изображенные на рис. 2, а, показывают, что величина Δn (для раствора концентрации $c = 3,08 \text{ г}/100 \text{ см}^3$) имеет отрицательное значение при двух температурах. Уменьшение температуры приводит к изменению знака Δn . Возрастание положительного двойного лучепреломления особенно велико вблизи температуры высаживания полимера¹.

На рис. 2, б дана зависимость $\Delta n = f(g)$ для раствора концентрации $2,17 \text{ г}/100 \text{ см}^3$. Здесь при 30° Δn практически равно нулю. Понижение температуры приводит также к возрастанию положительного значения Δn .

Подобные результаты получены для всех изученных концентраций: чем меньше концентрация раствора, тем менее ярко выражено возрастание положительного значения Δn , в области критической температуры

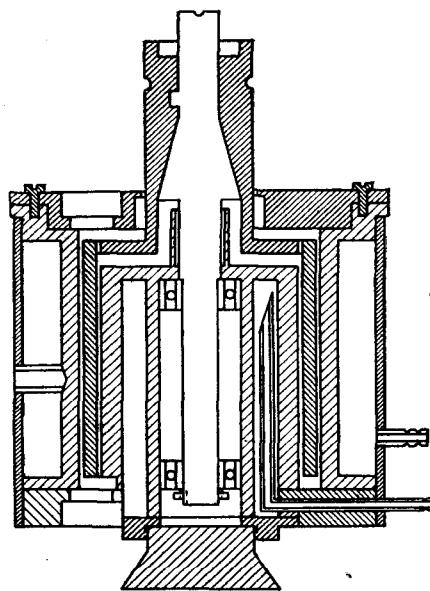


Рис. 1 Универсальный динамооптиметр

¹ Значения Δn , измеренные при температуре $21,95^\circ$, лежат выше рисунка и хорошо складываются на изображенную прямую.

растворения. Об этом свидетельствует зависимость $\Delta n/g = f(T)$, приведенная на рис. 3, а, б, изображенных для разных концентраций в разных масштабах.

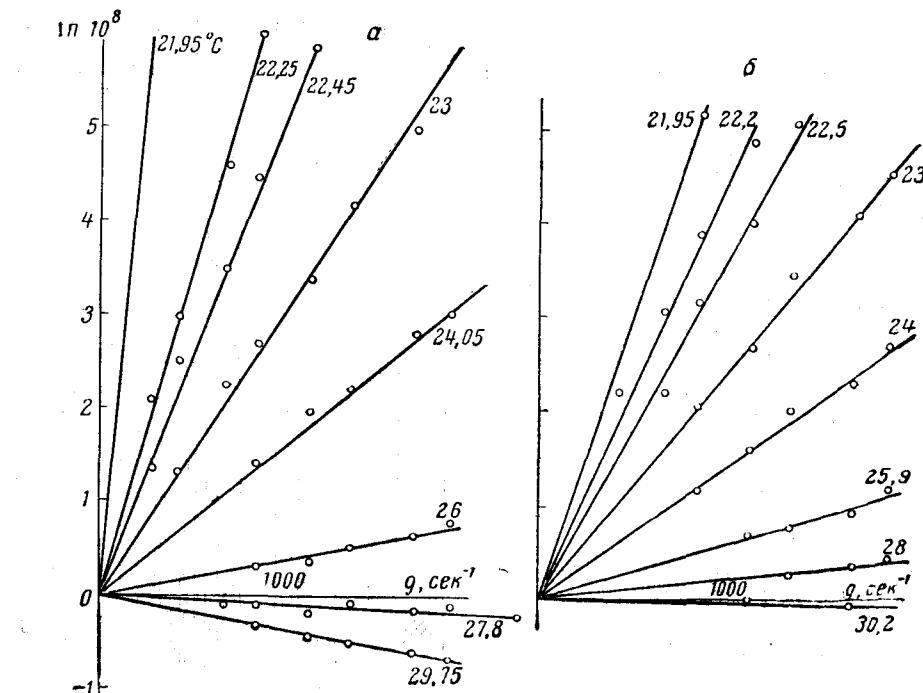


Рис. 2. Зависимость $\Delta n = f(g)$ для раствора полистирола в циклогексане при разных температурах:

а — $c = 3,08 \text{ г}/100 \text{ см}^3$; б — $c = 2,17 \text{ г}/100 \text{ см}^3$
Цифры на кривых обозначают температуру, $^{\circ}\text{C}$

Температурные измерения для каждой концентрации проводили непрерывно, что требовало очень большого времени и не позволяло уменьшить температурные интервалы. Поэтому одна концентрация ($c \approx 1,35 \text{ г}/100 \text{ см}^3$) была специально изучена в меньшей температурной области, но через меньшие интервалы (рис. 3, в).

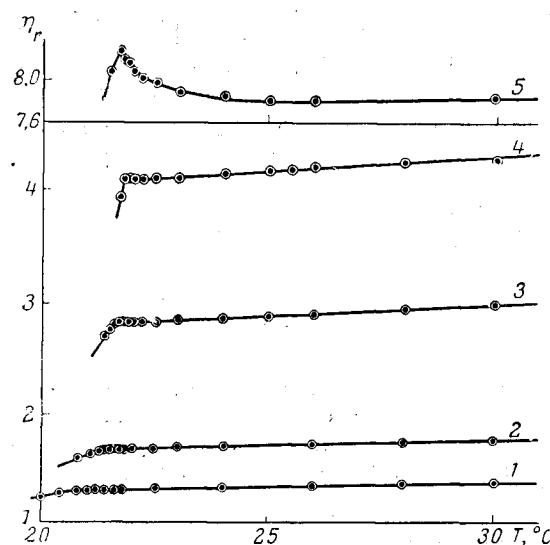
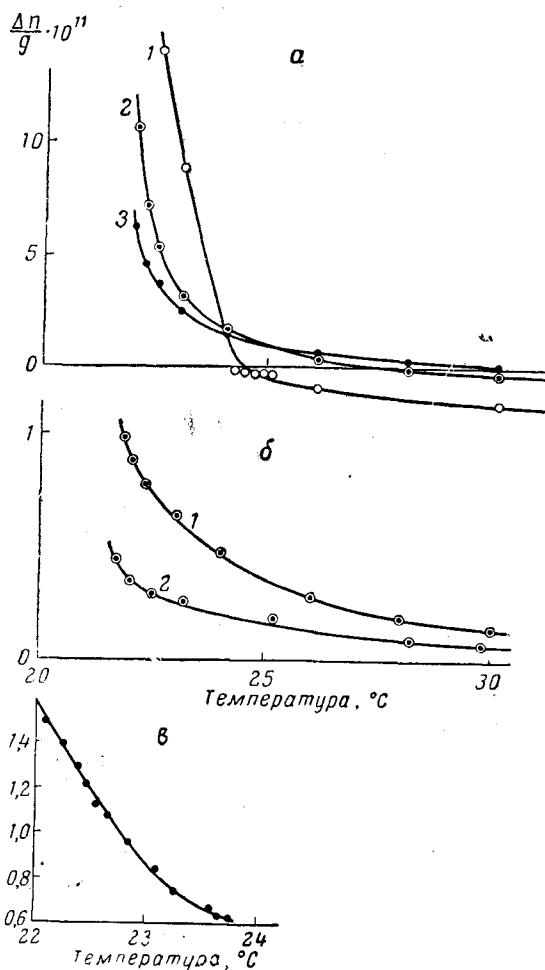
Зависимость относительной вязкости (η_r) от температуры (для всех растворов) дана на рис. 4, который показывает, что величина η_r слабо уменьшается с понижением температуры и резко падает, когда начинается высаживание полимера. При относительной вязкости порядка восьми ($c = 5 \text{ г}/100 \text{ см}^3$) наблюдается возрастание η_r вблизи критической температуры растворения.

3. Обсуждение данных о двойном лучепреломлении и вязкости

Прежде всего нам хочется обратить внимание на новый экспериментальный факт — зависимость знака двойного лучепреломления Δn от температуры.

На основании рис. 3, а, б, в можно заключить, что изменение знака Δn и возрастание его положительного значения в интервале температур 30—24° происходят в основном за счет ухудшения качества растворителя, которое приводит к увеличению роли эффекта формы.

Резкое возрастание $+\Delta n$, вызванное дальнейшим уменьшением температуры, связано, по-видимому, с предпереходными явлениями (возник-



новением «агрегации»). Об этом свидетельствует также некоторое возрастание относительной вязкости вблизи температуры высаживания полимера для одной из концентраций раствора (рис. 4). Тот факт, что наличие «агрегации» не влияет на η_r растворов меньшей концентрации, не должно вызывать удивления. Известно, что присутствие небольшого количества коллоидных частиц резко изменяет величину Δn раствора и практически не влияет на его вязкость. При достаточно больших концентрациях раствора «агрегация» молекул более вероятна и начинает сказываться на значении η_r .

Рис. 3, а, б, в показывают, что резкое возрастание $\Delta n/g$ в области критической температуры имеет место лишь при значительных концентрациях раствора.

Таким образом, результаты, полученные в температурной области разделения фаз, следует интерпретировать при помощи уравнений, пригодных для конечных концентраций.

Известно, что полную оптическую анизотропию исследуемых частиц можно определить из измерений величины двойного лучепреломления и вязкости при помощи соотношения [4, 14–15]:

$$\frac{\Delta n}{g\eta_0(\eta_r - 1)} \frac{3n_s kT}{4\pi} \left(\frac{3}{n_s^2 + 2} \right)^2 = Q_i + Q_f^*. \quad (4)$$

Здесь $Q_i = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2)$; Q_f^* — эффективная анизотропия формы частиц при конечной концентрации раствора; η_0 — вязкость растворителя.

Для бесконечного разбавления уравнение (4) принимает вид:

$$\frac{[n]}{[\eta]} \frac{3n_s kT}{4\pi} \left(\frac{3}{n_s^2 + 2} \right)^2 = Q_i + Q_f, \quad (5)$$

где Q_f — анизотропия формы при $c \rightarrow 0$.

Пользуясь уравнением (4), мы вычислили значения $Q_i + Q_f^*$ для всех концентраций и температур. Зависимость $Q_i + Q_f^* = f(T)$ для наименьшей и двух наибольших концентраций дана на рис. 5. Там же приведена зависимость $Q_i + Q_f = f(T)$ [уравнение (5)].

Как уже указывалось, Q_i не зависит от растворителя [4] и в случае идеального растворителя не зависит от температуры [9]. Величина же Q_f^* должна несколько возрастать с понижением температуры (ухудшением качества растворителя), что и приведет к некоторому возрастанию положительного значения $Q_i + Q_f^*$ в интервале температур 30 — 24°. Этим нельзя объяснить огромное возрастание $Q_i + Q_f^*$ для растворов больших концентраций при температурах, близких к температуре разделения фаз.

Таким образом, в этом случае в явлении двойного лучепреломления начинает играть существенную роль возникновение областей флюктуаций состава.

Возрастание $(Q_i + Q_f^*)$ может быть вызвано разными причинами.

1. Q_i областей (которые в нашем случае отрицательны) возрастает по абсолютному значению в сравнении с Q_i для макромолекулы. Тогда, согласно опытным данным, это должно сопровождаться огромным возрастанием Q_f^* .

2. Q_i уменьшается по абсолютному значению, но и при этом Q_f^* должно возрастать, чтобы удовлетворить экспериментальным значениям $Q_i + Q_f^*$ (рис. 5).

3. Наконец, можно предположить, что Q_i остается неизменным, а возрастает лишь Q_f^* . Именно последнее предположение нам кажется наиболее вероятным.

Действительно, Q_i не зависит от молекулярного веса, а Q_f^* увеличивается с ростом молекулярного веса. Поэтому если образовался комплекс, содержащий несколько молекул (масса больше массы молекулы), то Q_i не должно измениться, а Q_f^* возрастет. Проверить это можно было бы, исследуя этот же полимер в идеальном растворителе, где отсутствует эффект формы ($n_k = n_s$). К сожалению, нам не известен

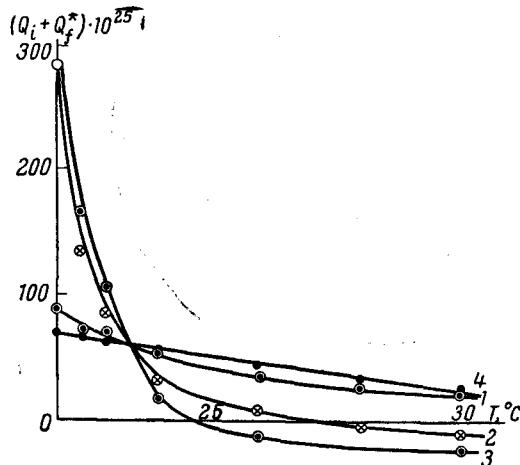


Рис. 5. Зависимость $Q_i + Q_f^* = f(T)$ для растворов полистирола в циклогексане:
1 — $c = 0,54 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$; 2 — $c = 3,08 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$;
3 — $c = 5,0 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$; 4 — значения $Q_i + Q_f^* = f(T)$

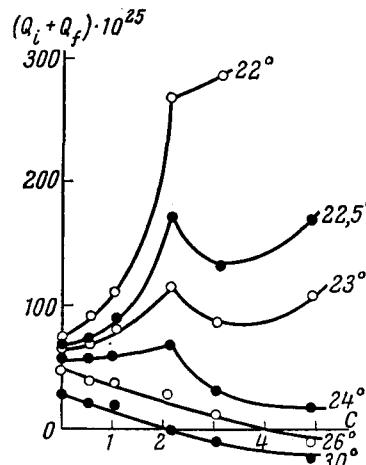


Рис. 6. Зависимость $Q_i + Q_f^* = f(c)$ для растворов полистирола в циклогексане при разных температурах

для полистирола растворитель, обладающий такими свойствами. Но изучение системы полизобутилен—бензол ($n_k = n_s$) показало [16], что значение Q_i остается неизменным вплоть до температур, при которых полимер выпадает в осадок. Это дает нам некоторое право полагать, что и в этом случае собственная анизотропия образуемых комплексов не больше, чем анизотропия отдельных макромолекул. Напротив, эффект формы, вносимый ими, значительно больше, чем эффект формы макромолекул, при прочих равных условиях.

Таким образом, можно считать, что ход кривых (рис. 5) во всем изученном интервале температур определяется изменением Q_f^* . Заметим, что качественное наблюдение [17] возникновения двойного лучепреломления в жидких смесях при критической температуре смешения тоже, по-видимому, в основном определяется эффектом формы. Об этом свидетельствует тот факт, что из изученных систем наибольшее двойное лучепреломление (просветление поля зрения) имеет место для системы, где разность показателей преломления компонент максимальна.

Как известно, Q_i не зависит от концентрации раствора, а Q_f^* уменьшается с ростом концентрации [4, 15, 18]. Максимальное значение анизотропии формы Q_i соответствует бесконечно разбавленному раствору.

На рис. 6 дана зависимость $Q_i + Q_f^* = f(c)$. Точки, соответствующие $c = 0$, вычислены по уравнению [5]. При температурах выше 24° кривые имеют обычный вид [15]. Понижение температуры приводит к значениям $Q_f^* > Q_i$.

Последнее обстоятельство представляется возможным объяснить только возникновением «агрегатов», у которых эффект формы значительно больше, чем у макромолекул.

Сложный ход кривых при температурах ниже 24° можно понять, если учесть, что Q_f^* зависит от концентрации и степени «агрегации», которая, в свою очередь, зависит от концентрации раствора.

Заметим, что раствор $c = 3,08 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ соответствует максимуму на кривой зависимости температура осаждения — концентрация. Этот же раствор дает прямую для зависимости обратной интенсивности рассеянного света от $\sin^2 \frac{1}{2} \theta$. Ниже и выше этой концентрации эта зависимость криволинейна [19].

Таким образом, экспериментальные данные для изученной нами системы позволяют сказать, что образуемые при температуре разделения фаз «агрегаты» вносят значительный эффект формы в двойное лучепреломление вследствие их большой массы.

4. Электрическое двойное лучепреломление

В одном из исследованных нами растворов была изучена температурная зависимость эффекта Керра.

Использована оптическая установка с полутеневым компенсатором. Длина электродов в ячейке Керра составляла $l = 8 \text{ см}$ и расстояние между электродами $d = 0,17 \text{ см}$.

На рис. 7 дана зависимость величины, пропорциональной постоянной Керра от температуры. Там же дана подобная зависимость для циклогексана.

Исходя из аддитивности эффекта Керра, мы убедились, что постоянная Керра для полистирола в циклогексане такая же, как в других растворителях.

Температурная зависимость эффекта Керра показывает, что никаких изменений в величине двойного лучепреломления не наблюдается вплоть до температур, при которых еще возможны измерения.

Это позволяет заключить, что наличие агрегаций, обусловленной большими флуктуациями состава при критической температуре растворения, не влияет на вращательную подвижность звеньев цепи в электрическом поле. По-видимому, следует считать, что число контактов, возникающих между сблизившимися молекулами, мало.

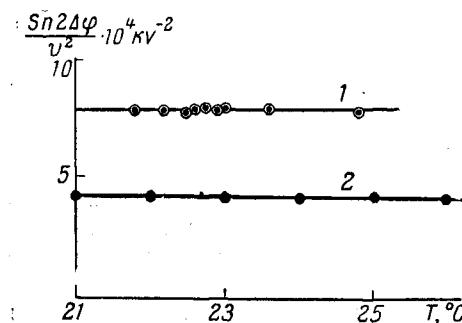


Рис. 7. Зависимость величины, пропорциональной постоянной Керра от температуры:

1 — раствор полистирола в циклогексане ($c = 5,0 \text{ г}/100 \text{ см}^3$); 2 — циклогексан

раствор во всей изученной области температур. Это позволяет нам дополнительно сделать некоторые количественные выводы.

По экспериментальным данным были определены $[n]$ и $[\eta]$ для разных температур. Зависимость $[n] = f(T)$ рис. 8 показывает, что с ростом T $[n]$ несколько убывает. Такой ход следовало ожидать для изученной системы, в которой первый член правой части уравнения (1) отрицательный, а результатирующая динамооптическая постоянная положительна. Величина же $[\eta]$ возрастает с температурой.

Зная $[n]$, $[\eta]$ и используя значение $a_1 - a_2$ из прежних работ (напри-

5. Разбавленные растворы

Кривая 4 рис. 5 показывает, что при бесконечном разбавлении система ведет себя как молекулярный раствор. Это позволяет нам дополнить количественные выводы.

мер [4, 15]), можно определить $[n]_i$, $[n]_f$, а следовательно, и $f(P)$ [уравнения (1), (2), (3)]. Значение $P = A/B$ оказалось равным приблизительно 2,6, что согласуется с выводами статистической теории гауссовых клубков.

Для этого случая уравнение (5) можно переписать [20, 21]:

$$\frac{[n]}{[\eta]} \frac{45 n_s k T}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} = \alpha_1 - \alpha_2 + B(n_k - n_s)^2 \frac{M}{[\eta]}, \quad (6)$$

$$B = \frac{5,94}{\pi^2} \frac{\Phi}{N_A^2} \frac{1}{\rho^2} \frac{(n_k^2 + n_s^2)^2}{n_s^2(n_s^2 + 2)^2},$$

где Φ — постоянная Флори.

Значения Φ для разных температур даны на рис. 9, откуда следует, что величина Φ и ее температурная зависимость [22] соответствуют теории.

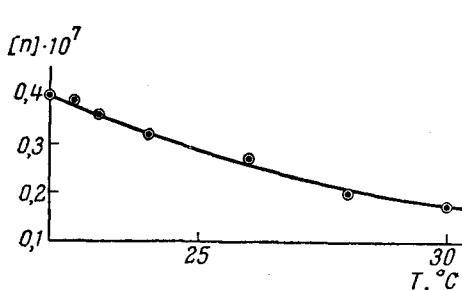


Рис. 8. Зависимость $[n] = f(T)$ для фракции полистирола в циклогексане

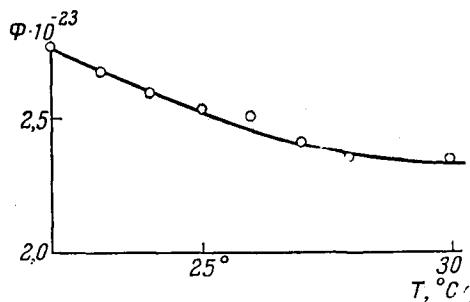


Рис. 9. Зависимость $\Phi = f(T)$ для системы полистирол—циклогексан

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в области больших разбавлений раствор является молекулярным при всех изученных температурах.

Выражаем глубокую благодарность В. Н. Цветкову за интересную дискуссию по излагаемому вопросу.

Выводы

1. Изучение динамического двойного лучепреломления и вязкости в системе полистирол — циклогексан, вблизи критической температуры растворения, показало:

вблизи критической температуры в растворах конечной концентрации образуются «агрегаты», которые вносят значительно больший эффект формы, чем макромолекулы, вследствие их большой массы;

оптическая анизотропия агрегатов не отличается от анизотропии макромолекул [16].

2. Из измерения эффекта Керра в этих растворах следует, что наличие агрегации не влияет на вращательную подвижность звеньев цепи в электрическом поле. Это позволяет сказать, что число контактов, возникающих между сблизившимися молекулами, мало.

3. Анализ экспериментальных данных показывает, что при бесконечном разбавлении раствор ведет себя, как молекулярный во всей изученной области температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Ж. эксп. теорет. физ., 15, 276, 351, 1945.
2. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 25, 447, 1955.
3. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Л. С. Мухина, Ж. эксп. теорет. физ., 30, 649, 1956.
4. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., 30, 297, 1958.
5. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
6. В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., 23, 151, 1957.
7. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 2, 75, 1960.
8. О. Б. Птицын, Усп. физ. наук, 69, 371, 1959.
9. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввой, И. Н. Некрашов, Высокомолек. соед., 1, 1407, 1959.
10. Р. Девуе, J. Chem. Phys., 31, 680, 1959.
11. В. Сказка, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 2, 627, 1960.
12. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксп. теорет. физ., 23, 690, 1952.
13. J. Léray, J. de Chim. Physique, 52, 755, 1955.
14. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
15. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Красноперова, Высокомолек. соед., 1, 598, 1959.
16. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, Высокомолек. соед., 3, 291, 1961.
17. W. Ostwald, H. Ebbing, Koll.-Zs., 64, 229, 1933.
18. Э. В. Фрисман, Э. Н. Архипова, Докл. АН СССР, 115, 491, 1957.
19. В. Сказка, Высокомолек. соед., 3, 131, 1961.
20. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, О. Б. Птицын, С. Я. Котляр, Ж. техн. физ., 28, 1428, 1959.
21. M. Сорис, K. Chem. Phys., 26, 1382, 1957.
22. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 1, 966, 1959.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF FLOW BIREFRINGENCE OF POLYMER SOLUTIONS IN AN «IDEAL SOLVENT»

E. V. Frisman, Syui Mao

Summary

The flow birefringence, birefringence in the electrical field and viscosity of the system polystyrene—cyclohexane have been studied as function of temperature. The experimental data showed that near the critical temperature of solution in solutions of finite concentration aggregates are formed that introduce a very large form effect in the flow birefringence. The optical anisotropy of the «aggregates» does not differ from that of the macromolecules. The existence of «aggregation» does not affect the rotational mobility of the units in the electrical field. At infinite dilution the solution acts as ideal over the entire temperature range investigated.