

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

1962

№ 12

РАССЕЯНИЕ СВЕТА РАСТВОРАМИ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

В. Н. Кулезнев, В. М. Андреева

В настоящее время является общепринятым считать растворы полимеров термодинамически равновесными, самопроизвольно образующимися системами. В связи с этим весьма интересным оказался факт расслоения смеси растворов полимеров в общем растворителе, причем расслоение часто наблюдается при концентрации полимеров в растворе меньшей, чем предел насыщения. Ранее одним из нас было высказано предположение [1] о том, что при увеличении концентрации раствора смеси полимеров еще до момента наступления расслоения должно происходить образование ассоциатов однородных молекул, и процесс ассоциации идет при этом интенсивнее, чем в растворе любого отдельно взятого компонента смеси. В этом отношении действие второго полимера аналогично действию нерастворителя [2]. Представляло интерес найти дальнейшее подтверждение высказанному предположению, применив для исследования метод светорассеяния, дающий существенную информацию о структуре раствора.

До настоящего времени известно небольшое число работ по исследованию светорассеяния разбавленных растворов сополимеров и смесей полимеров. В одной из последних работ [3] высказывалось утверждение об аддитивности величины избыточного светорассеяния смеси полимеров, т. е.:

$$R''_{\text{см}} = R''_1 \omega_1 + R''_2 \omega_2, \quad (1)$$

где R''_1 и R''_2 — интенсивность избыточного рассеяния чистых компонентов, а ω_1 и ω_2 — их весовые доли в растворе, при этом кажущийся «молекулярный вес» смеси двух полимеров равен:

$$\bar{M}_{\text{каж}} = \bar{M}_1 \omega_1 (v_1/v_{\text{см}})^2 + \bar{M}_2 \omega_2 (v_2/v_{\text{см}})^2, \quad (2)$$

где \bar{M}_1 и \bar{M}_2 — молекулярные веса, v_1 и v_2 — инкременты показателей преломления компонентов, а $v_{\text{см}}$ — инкремент показателя преломления смеси. Приведенные уравнения нуждались, на наш взгляд, в дополнительном подтверждении, что наряду с вышеуказанным являлось одной из задач работы.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты смеси растворов блочного полистирола (ПСТ) и полизобутилена (ПИБ) в хлороформе. Полимеры не фракционировались, растворы и растворитель подвергались тщательному фильтрованию через стеклянный фильтр № 4. Критерием чистоты растворителя служило отсутствие у него асимметрии светорассеяния. Исследование светорассеяния проводили на визуальном нефелометре конструкции Соболевой [4], измерение инкрементов показателя преломления полимеров и их смесей — на жидкостном интерферометре ИТР-2.

На рис. 1, а и б приведены результаты исследования светорассеяния растворов ПСТ, ПИБ и их смесей с разными соотношениями высокомо-

лекулярных компонентов в зависимости от концентрации раствора. Полученные данные указывают на различный характер такой зависимости для чистых компонентов и их смесей.

ПСТ и ПИБ являются несовместимыми полимерами и расслаиваются в общем растворителе (хлороформ), как это показано на рис. 2 для раствора с концентрацией полимеров 2,8%. Практически уже при концентрации 1,9% и выше растворы смесей полимеров являются мутными и

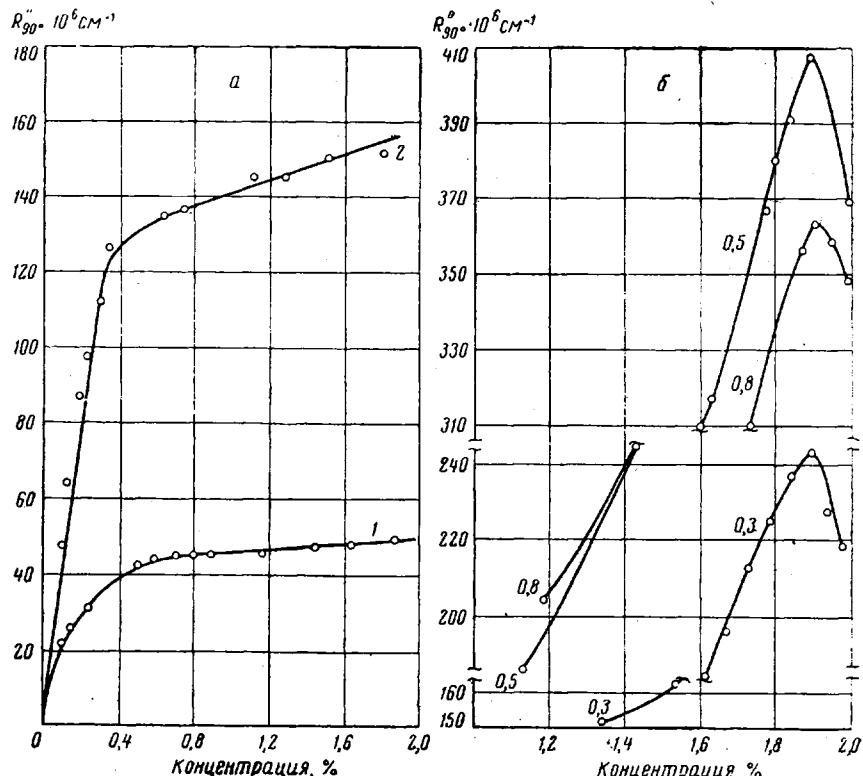


Рис. 1. Зависимость интенсивности избыточного светорассеяния от концентрации раствора: а — ПИБ (1) и ПСТ (2), б — смесей полимеров

Цифры — весовая доля ПСТ в смеси

обнаруживают тенденцию к расслоению. И именно при концентрации 1,9% наблюдается резкий максимум на кривой зависимости интенсивности избыточного светорассеяния под углом 90° (R''_{90°) от концентрации раствора. Величина R''_{90° для растворов ПСТ и ПИБ также возрастает с ростом концентрации, максимума на кривой при этом не наблюдается (рис. 1, а), однако можно отметить перегиб на кривой, сопровождающийся затем почти линейной зависимостью R''_{90° от концентрации. Следует обратить также внимание на то, что R''_{90° для смесей полимеров по абсолютной величине значительно превосходит R''_{90° растворов ПСТ и ПИБ в широкой области концентраций.

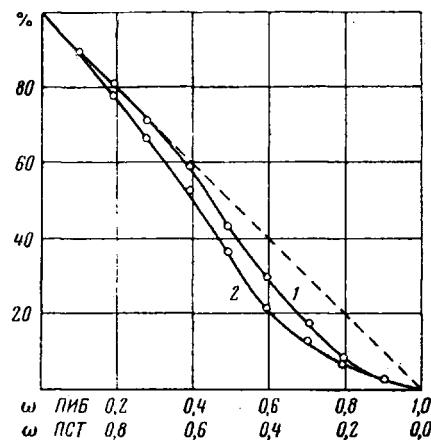
Немалый интерес в связи с приведенными результатами представляет тот факт, что оптическая плотность растворов смеси полимеров, измеренная на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-М, непрерывно возрастает с увеличением концентрации раствора, особенно резко после достижения предела расслоения (рис. 3).

Известно, что размер рассеивающих частиц в растворе можно оценить по величине асимметрии рассеяния $z' = R_{45^\circ}/R_{185^\circ}$, где $R_\theta = R_\theta +$

$+ R_90'$. Здесь R_{45° и R_{135° — интенсивность светорассеяния под углами 45° и 135° , симметричными относительно 90° . Результаты измерения асимметрии светорассеяния показали, что z' пст вплоть до концентрации 2% не увеличивается более 1,16, а z' пив — не более 1,45, тогда как в смеси ПСТ : ПИБ = 1 : 1 при концентрации 1,8% $z' = 3$ (рис. 4). Таким образом, полученные данные указывают на возрастание интенсивности и асимметрии светорассеяния после взаимного смешения растворов полимеров.

Отмеченная закономерность становится особенно наглядной, если на основе полученных данных (рис. 1) построить графики зависимости

Рис. 2. Изменение объема нижнего слоя расслоившейся 2,8%-ной смеси ПСТ — ПИБ при изменении состава смеси:
1 — 25° , 2 — 35°



R_{90}' и z' от состава смеси растворов ПСТ и ПИБ (рис. 5). На полученных кривых свойство — состав в обоих случаях наблюдаются ясно выраженные максимумы при соотношении компонентов 1 : 1. Результаты,

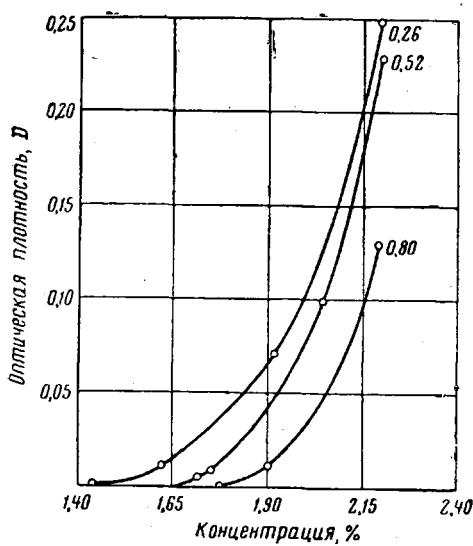


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от концентрации растворов смесей полимеров
Цифры — весовая доля ПСТ в смеси

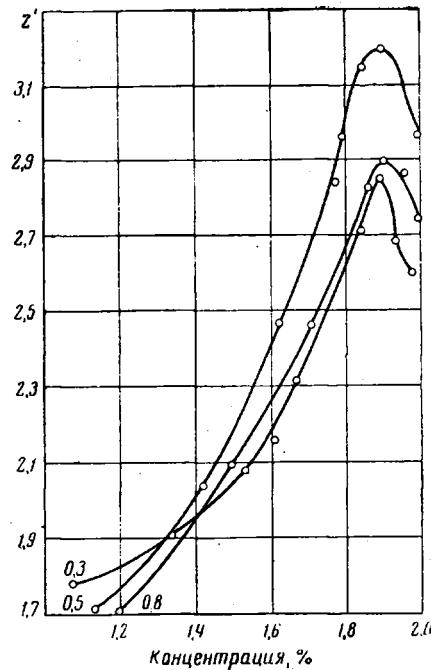


Рис. 4. Зависимость асимметрии светорассеяния z' от концентрации растворов смесей полимеров
Цифры — весовая доля ПСТ в смеси

приведенные на рис. 5, были проверены на специальном опыте. В кювету с раствором одного полимера с концентрацией 1,8% прибавляли равноконцентрированный раствор другого полимера, так что постепенно ме-

нялось соотношение компонентов в смеси. Значения R_{90° и z' , полученные при этом, совпадают с уже приведенными результатами (рис. 5).

Полученные данные в какой-то мере могли быть обусловлены неравновесностью полученных смесей. Поэтому были приготовлены смеси

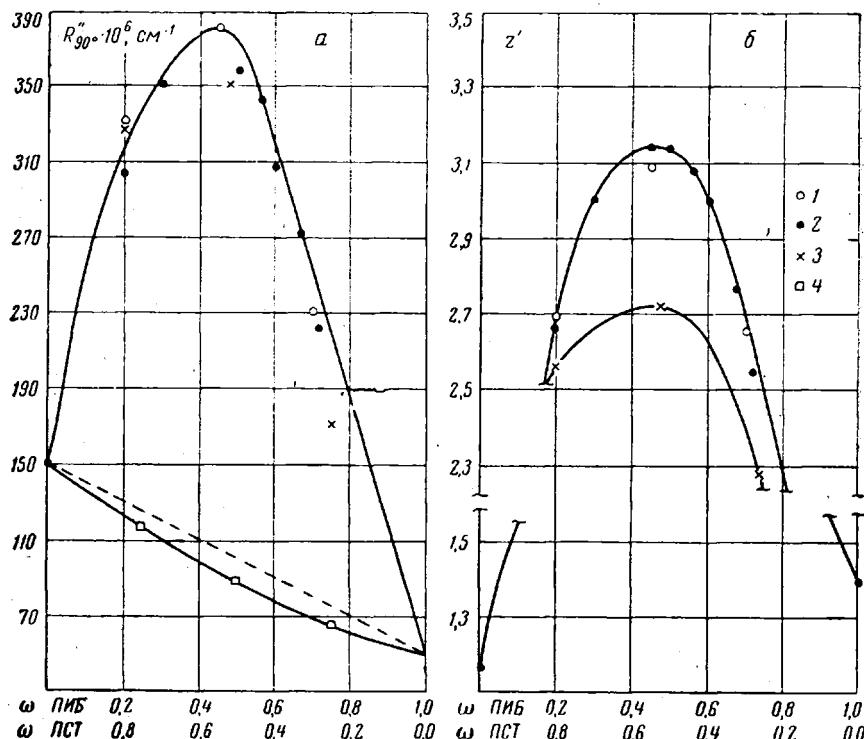


Рис. 5. Зависимость оптических свойств раствора смеси ПСТ и ПИБ от соотношения компонентов (концентрация раствора 1,8%): а — интенсивность рассеяния, б — асимметрия рассеяния

1 — по данным рис. 1 и 4; 2 — при смешении равноконцентрированных растворов ПИБ и ПСТ; 3 — для равновесных растворов; 4 — теоретическая зависимость по уравнению (6). Пунктир — аддитивная зависимость

с разными соотношениями полимеров в растворе с общей концентрацией 1,8%, и значения R_{90° и z' этих растворов измерялись через определенные промежутки времени. Уже через сутки R_{90° и z' более не изменялись, полученные равновесные значения этих величин приведены на том же рис. 5. R_{90° уменьшилось в общем незначительно, более заметные изменения произошли с асимметрией светорассеяния, однако в обоих случаях сохраняется максимум на критической свойство — состав, а также его положение относительно оси абсцисс.

Инкременты показателей преломления (ν) ПСТ, ПИБ и их смесей ($t = 20-21^\circ$, $\lambda = 5460\text{\AA}$)

Объемная доля ПСТ	ν	Объемная доля ПСТ	ν
0,00	0,073	0,59	0,124
0,23	0,092	0,72	0,137
0,47	0,117	1,00	0,160

отношениями компонентов обнаружило линейную зависимость $\bar{M}_{\text{как}}$ от состава смеси (рис. 6); при этом инкремент показателя преломления является аддитивной функцией объемной доли компонентов (таблица).

Значения $\bar{M}_{\text{как}}$, рассчитанные по уравнению (2), оказались значительно меньше опытных данных (рис. 6).

Измерение кажущегося «молекулярного веса» смесей с разными соотношениями компонентов обнаружило линейную зависимость $\bar{M}_{\text{как}}$ от

Обсуждение результатов

С увеличением концентрации ПСТ или ПИБ в растворе R_{90° увеличивается по кривой, имеющей два более или менее ясно выраженных, прямолинейных участка. Можно предполагать, что появление второго прямолинейного участка обусловлено образованием ассоциатов полимеров при концентрации, соответствующей точке перегиба на кривой и дальнейшим увеличением числа этих ассоциатов при увеличении концентрации раствора. Экстраполируя оба прямолинейных участка на ось ординат, получаем значения R_{90° при $c \rightarrow 0$, а из полученных значений рассчитываем величину ассоциатов обоих полимеров. Оказывается, что в среднем ассоциаты ПСТ состоят из 6, а ПИБ из 3 молекул в области концентраций до 2,0%.

Резкое увеличение интенсивности светорассеяния в растворе смеси полимеров по сравнению с чистыми компонентами обусловлено увеличением степени микронеоднородности раствора при наличии в нем двух разнородных полимеров. Такое увеличение степени микронеоднородности вызвано усиленным образованием ассоциатов макромолекул, состоящих только из одного полимера. Увеличение степени ассоциации приводит и к увеличению размера клубка ассоциатов, на что указывает резкое возрастание асимметрии рассеяния. Увеличение степени ассоциации идет до тех пор, пока не нарушается седиментационная устойчивость получившегося раствора, что ведет к макрорасслоению раствора на фазы, содержащие преимущественно один полимер.

Известно, что с увеличением размера рассеивающих частиц увеличивается внутренняя интерференция рассеянного света и, как следствие этого, меняется форма индикаторы рассеяния, которая становится вытянутой в область малых и больших углов. Этим можно объяснить уменьшение величины R_{90° и z' в растворах смесей полимеров при переходе предела расслаивания при концентрации 1,9% (рис. 1, б, 4). Общее количество рассеянного света при этом непрерывно возрастает, на что указывает увеличение оптической плотности раствора.

Из данных о светорассеянии жидких низкомолекулярных бинарных смесей известно [5], что более всего флуктуации концентрации наблюдаются при соотношении компонентов 1 : 1. Этому соотношению соответствует максимальное отклонение экспериментальных значений интенсивности светорассеяния от аддитивных величин. Аддитивная зависимость при этом выражается обычно в виде прямой, соединяющей значения интенсивности светорассеяния чистых компонентов. В данном случае мы имеем дело с системой, состоящей из трех компонентов, интенсивность светорассеяния такой смеси не может обладать свойством аддитивности, так как R_{90° увеличивается не только пропорционально количеству какого-либо компонента (его весовой доле), но зависит также от величины его инкремента показателя преломления. При этом, исходя из опытных данных (рис. 6), следует считать, что

$$\bar{M}_{\text{акк}} = \bar{M}_1 \omega_1 + \bar{M}_2 \omega_2, \quad (3)$$

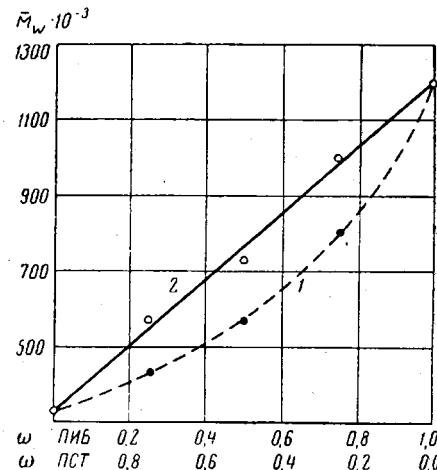


Рис. 6. Зависимость средневесового «молекулярного веса» смеси ПСТ — ПИБ от соотношения компонентов

1 — значения, рассчитанные по уравнению (2).
2 — экспериментальные данные

степени ассоциации приводит и к увеличению размера клубка ассоциатов, на что указывает резкое возрастание асимметрии рассеяния. Увеличение степени ассоциации идет до тех пор, пока не нарушается седиментационная устойчивость получившегося раствора, что ведет к макрорасслоению раствора на фазы, содержащие преимущественно один полимер.

а так как:

$$\frac{k'v^2c}{R''_{90^\circ}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c, \quad (4)$$

где $k' = 2\pi^2 n^2 / N_0 \lambda^4$, найдем значение средневесового молекулярного веса:

$$\bar{M}_w = \frac{R''_{90^\circ}}{k'v^2c - 2A_2cR''_{90^\circ}}. \quad (5)$$

Из уравнений (3) и (5) получим

$$R''_{cm} = R'_1 \vartheta_1 \vartheta_{cm} / \vartheta_1 + R''_2 \omega_2 \vartheta_{cm} / \vartheta_2, \quad (6)$$

где $\vartheta = k'v^2c - 2A_2cR''_{90^\circ}$.

Приведенные рассуждения показывают, что R''_{90° для смеси вовсе не обладает свойством аддитивности, что ясно видно из рис. 5. Уравнение (6) не является вполне точным, так как зависимость (4) не вполне линейна для ПСТ и ПИБ в области концентраций до 1,8%, однако полученное уравнение в целом определяет характер изменения R''_{cm} в отсутствие специфического взаимодействия высокомолекулярных компонентов смеси: изменение происходит по кривой, выпуклой в сторону оси абсцисс (рис. 5). Из рисунка видно, что для смесей полимеров (как и для смесей низкомолекулярных жидкостей) максимум на кривой R''_{90° — состав и максимальные отклонения от теоретической зависимости наблюдаются при соотношении компонентов 1 : 1. Такие отклонения связаны с тем, что при средних соотношениях компонентов создаются наиболее благоприятные условия для возникновения флуктуаций концентрации, т. е. для образования ассоциатов, состоящих из молекул только ПСТ или только ПИБ. Специальным опытом установлено, что показатель преломления 1,8%-ного раствора смеси полимеров, измеренный с точностью до 2 ± 10^{-6} , меняется линейно с изменением состава раствора.

Можно было предполагать, что полученные результаты в какой-то мере обусловлены неравновесностью раствора смеси полимеров, связанный со значительным временем релаксации полимерных молекул в растворе. Из рис. 5 видно, что при достижении равновесия в процессе ассоциации — диссоциации молекул полимера сглаживается максимум на кривой свойство — состав. Ассоциация протекает, вероятно, медленно вследствие диффузионного характера этого процесса, медленней, чем процесс диссоциации [6], и тем более любопытен факт уменьшения при этом величин R''_{90° и z' . Весьма логично предположить, что при увеличении степени ассоциации (при достижении раствором равновесия) увеличивается внутренняя интерференция рассеянного света, что приводит к изменению формы индикаторы рассеяния и уменьшению R''_{90° и z' при увеличении общего количества рассеянного света.

На основании полученного экспериментального материала можно сделать очевидный вывод об увеличении числа и размеров ассоциатов полимерных молекул при введении в раствор другого полимера. Образование областей раствора, содержащих растворитель и один из компонентов смеси ПСТ—ПИБ, начинается с концентрации меньше 1%, т. е. в весьма разбавленном растворе. Если ассоциаты молекул ПСТ в этой области концентраций состоят из 6, а ПИБ из 3 молекул, то можно предполагать, что размеры таких ассоциатов в смеси в несколько раз больше. Из самого по себе факта несовместимости ПСТ и ПИБ несомненно следует вывод о том, что макромолекулы в чистых полимерах взаимодействуют друг с другом в большей степени, нежели молекулы одного с молекулами другого. Энергия взаимодействия макромолекул друг

с другом в полимерах может достичь значительной величины (даже если полимеры неполярны) при условии плотной упаковки молекул, если длина контактирующих участков достаточно велика. Уменьшение внутренней энергии системы при этом велико и, несмотря на то, что энтропия такого раствора меньше энтропии вполне гомогенной системы такого же состава, наблюдается самопроизвольное смешение растворов с концентрацией меньше предела расслоения. Таким образом, можно предполагать, что даже в весьма разбавленном растворе ассоциаты, являющиеся зародышами пачек макромолекул полимера, представляют собой весьма упорядоченные образования. Макромолекулы или их участки в ассоциатах плотно упакованы, что исключает проникновение в макромолекулярный клубок молекул другого полимера.

Вводя в раствор вещества, увеличивающие или уменьшающие энергию взаимодействия полимерных молекул друг с другом, можно, по-видимому, изменять степень ассоциации макромолекул и, следовательно, увеличивать или уменьшать концентрационный предел совместимости полимеров в растворе.

Авторы выражают благодарность А. А. Тагер за ряд полезных замечаний при обсуждении работы.

Выходы

1. Исследовано светорассеяние растворов смесей полиизобутилена и полистирола вплоть до концентрации, превышающей предел их расслоения.
2. При смешении растворов двух полимеров в общем растворителе при концентрации меньше предела расслоения наблюдается увеличение степени ассоциации каждого полимера, а это в свою очередь приводит к резкому увеличению интенсивности и асимметрии светорассеяния в растворе.
3. Максимальная величина флуктуаций концентрации в растворе смеси полимеров наблюдается при соотношении компонентов 1 : 1.
4. Каждующийся «молекулярный вес» смеси полимеров линейно изменяется с изменением состава смеси.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
20 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезнев, С. Ф. Пряхина, Колloidн. ж., 21, 174, 1959.
2. В. Н. Кулезнев, Диссертация, МИТХТ им. Ломоносова, Москва, 1959.
3. W. Bushuk, N. Venoit, Canad. J. Chem., 36, 1617, 1958.
4. И. Г. Соболева, Нефелометр для измерения молекулярного веса и размера молекул полимера, Изд. Ин-та технико-экономич. информации, Москва, 1956.
5. Г. П. Рощина. Сб. Термодинамика и строение растворов, Изд. АН СССР, Москва, 1959 г., стр. 233.
6. R. Doty, H. Wagner, S. Singer, J. Phys. a. Colloid. Chem., 51, 32, 1947.

LIGHT SCATTERING BY MIXED POLYMER SOLUTIONS

V. N. Kuleznev, V. M. Andreeva

Summary

The intensity and asymmetry of light scattering increases on mixing chloroform solutions of polystyrene and polyisobutylene. Maximum asymmetry and intensity of light scattering is observed for a 1 : 1 ratio of the components, due to favorable conditions for molecular associate formation. On reaching the separation limit the intensity and asymmetry of light scattering decreases and the optical density of the solution simultaneously increases. The light scattering intensity is not an additive function of the polymer ratio (in contrast with the apparent «molecular weight» of the mixture) and follows a curve, convex towards the composition axis, providing there is no specific interaction between the high molecular components.