

УДК 678.01:53+678.746

СВЕТОРАССЕЙНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИСТИРОЛА

А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина

За последние годы для изучения структуры растворов низкомолекулярных жидкостей широко используется метод релеевского светорассеяния [1—3]. К разбавленным растворам полимеров этот метод был впервые применен Дебаем в 1944 г. и ему принадлежит первая работа [4] по светорассеянию концентрированных полимерных растворов, в отношении которых при помощи этого метода можно получать ценные сведения об их структуре.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была взята фракция полистирола молекулярного веса 500 000 (определено методом светорассеяния). Изучали растворы полистирола в бензоле, этилбензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, монохлорбензоле, циклогексане и декалине. Все растворители, за исключением декалина, тщательно очищали в специальном перегонном аппарате*, снабженном плотными стеклянными фильтрами, защищающими жидкости от попадания пыли воздуха. Декалин не перегоняли, но многократно фильтровали через стеклянный фильтр № 4. Показатели преломления растворителей совпадали с литературными данными. Отсутствие пыли в растворителе устанавливали по полному исчезновению асимметрии светорассеяния.

Исследовали растворы полистирола до концентрации 10 г/дл; 10%-ные растворы полистирола в ароматических углеводородах, CCl_4 , хлорбензоле и декалине многократно (5—6 раз) центрифугировали в течение 50 мин. Применяли центрифугу Т-14 R с $g = 20\,000$ и оптимальным числом оборотов 15 000 об/мин. После каждого центрифугирования в отдельных пробах определяли значение угловой асимметрии $z' = R_{45} / R_{135}$ и R_{90} . Очистка считалась законченной, если значения измеряемых величин не менялись. Концентрацию очищенных растворов определяли весовым методом. Для контроля степени очистки 10%-ных растворов в ряде случаев центрифугировали 2%-ные растворы, полученные их разбавлением. Наблюдения свидетельствовали о том, что величины R_{90} и z' оставались неизменными. Растворы полистирола в циклогексане и в CCl_4 очищали от пыли многократным фильтрованием через стеклянный фильтр № 4 соответственно при 45 и 20°.

Растворы меньших концентраций готовили разбавлением 10%-ных растворов в кювете нефелометра. После разбавления растворы выдерживали при температуре опыта в течение суток для равномерного распределения растворителя. Убедились в достижении равновесия путем измерения во времени избыточного светорассеяния R_{90} и угловой асимметрии z' , значения которых устанавливались постоянными практически за 3—4 часа.

Светорассеяние изучали при помощи нефелометра конструкции Соболевой [5], который позволяет производить измерения под тремя углами (45, 90 и 135°) и непосредственно измерять отношение интенсивностей рассеяния R_{45} / R_{135} . Для исследования использовали неполяризованный монохроматический пучок света с $\lambda = 5460$ Å. Интенсивность рассеяния эталона определяли сравнением с интенсивностью рассеяния тщательно перегнанного криоскопически чистого бензола, для которого было принято значение $R_{90} = 16,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ при 25° и $\lambda = 5460$ Å [6]. Измерения производили в диапазоне температур от 4 до 70°.

* Схема аппарата заимствована в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР.

На рис. 1, *a—г* приведены данные о концентрационной зависимости избыточного светорассеяния для растворов полистирола (ПСТ) в бензоле, толуоле, этилбензоле и хлорбензоле при разных температурах. Из рисунков видно, что для растворов в ароматических углеводородах и хлорбензоле

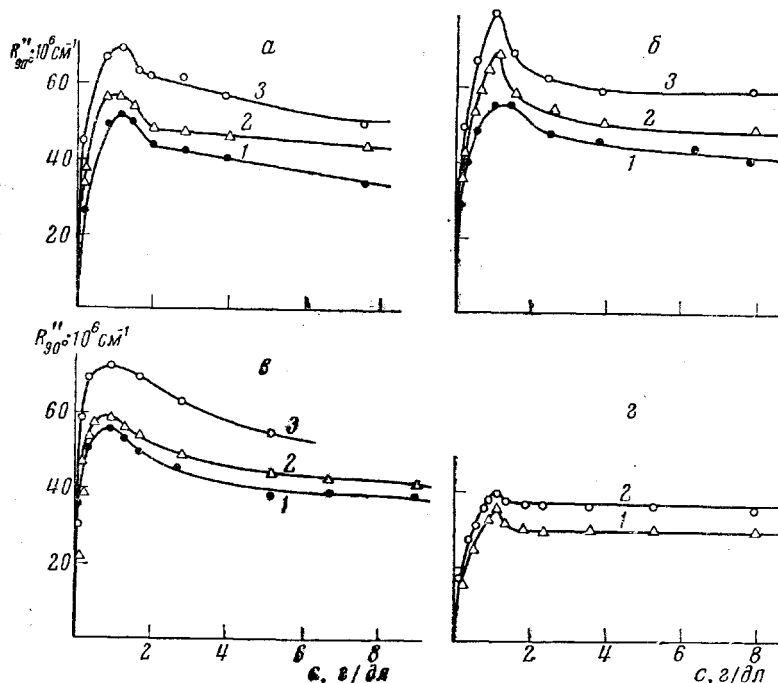


Рис. 1. Избыточное релеевское рассеяние света растворами полистирола: *a* — в бензоле: 1 — 15°, 2 — 25°, 3 — 50°; *б* — в этилбензоле: 1 — 15°, 2 — 25°, 3 — 50°; *в* — в толуоле: 1 — 4,5°, 2 — 25°, 3 — 50°; *г* — в моноклорбензоле: 1 — 25°, 2 — 50°

наблюдается единая закономерность, ранее описанная Дебаем [4], а именно: с увеличением концентрации раствора избыточное светорассеяние возрастает; при $c = 1-1,5$ г/дл на кривой имеется резкий максимум. С дальнейшим увеличением концентрации светорассеяние уменьшается до постоянного значения. Асимметрия светорассеяния, в согласии с Дебаем, очень мала по абсолютной величине (рис. 2) и ею практически

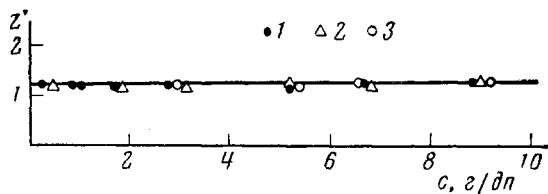


Рис. 2. Зависимость асимметрии светорассеяния растворами полистирола в толуоле от концентрации: 1 — 15°, 2 — 25°, 3 — 50°

можно пренебречь. С повышением температуры светорассеяние возрастает, положение максимума по оси концентраций практически не изменяется, высота его несколько увеличивается с ростом температуры.

На рис. 3, *a—в* приведены данные о концентрационной зависимости избыточного светорассеяния для растворов ПСТ в CCl_4 , циклогексане и декалине. Из рисунков следует, что для растворов ПСТ в CCl_4 сохраняется та же температурная зависимость светорассеяния, что и для ароматических растворителей, но на кривой зависимости $R_{90''} = f(c)$ отсутствует резкий максимум; последний размыт и сдвинут в область больших концентраций полимера в растворе.

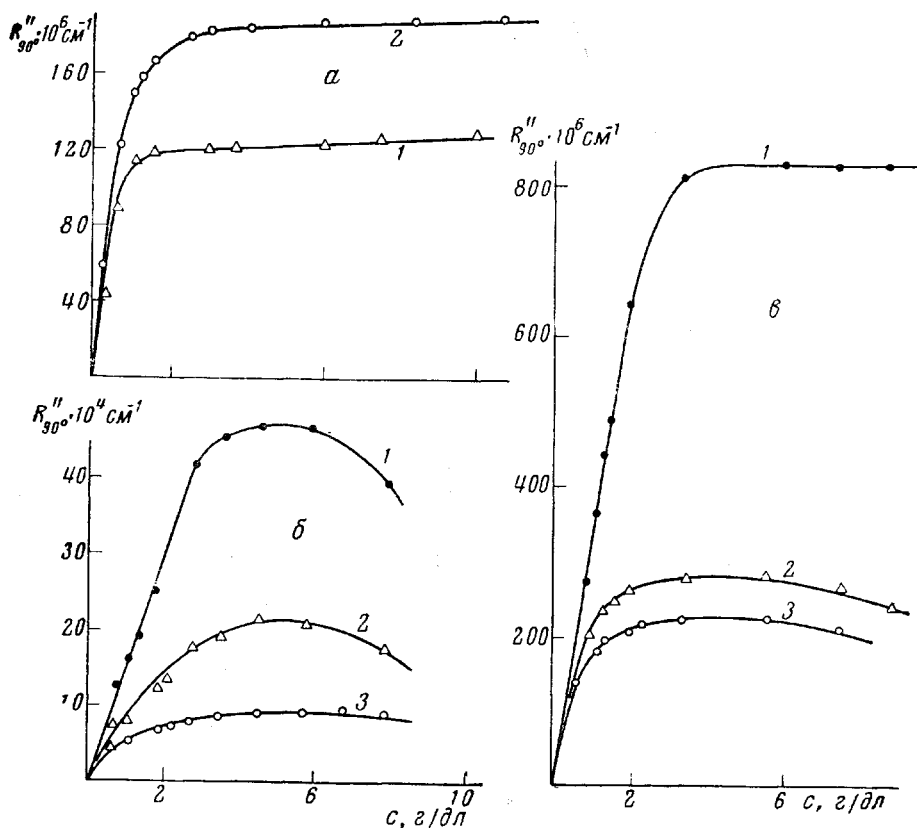


Рис. 3. Избыточное релеевское рассеяние света растворами полистирола: а—в четыреххлористом углероде: 1—25°, 2—50°; б—в циклогексане: 1—28°, 2—33,5°, 3—50°; в—в декалине: 1—25°, 2—50°, 3—70°

Отсутствие резкого максимума наблюдается и на кривых для растворов ПСТ в циклогексане и декалине. Однако в этих растворах избыточное светорассеяние, во-первых, значительно больше по абсолютной величине и, во-вторых, с ростом температуры интенсивность светорассеяния убывает.

Обсуждение результатов

Приведенный экспериментальный материал свидетельствует о большом влиянии природы растворителя на светорассеяние концентрированных полимерных растворов. Ароматические углеводороды, монохлорбензол и четыреххлористый углерод — хорошие растворители полистирола; циклогексан и декалин — плохие растворители. При условии одинаковой разности между показателями преломления полимера и растворителя в хороших растворителях светорассеяние значительно меньше, чем в плохих. Но дело не только в этом. В хороших и плохих растворителях наблюдаются разные температурные коэффициенты светорассеяния, что прежде всего указывает на наличие верхней или нижней критической температуры смешения.

Для молекулярных смесей низкомолекулярных жидкостей показано, что светорассеяние тесно связано с взаимной смешиваемостью компонентов. При наличии верхней критической температуры смешения светорассеяние возрастает с понижением температуры [1, 2]; при наличии нижней критической температуры смешения светорассеяние увеличивается

при повышении температуры [3]. Это совершенно понятно, так как в данном случае возрастает микронеоднородность системы.

В растворах полимеров проявляется та же закономерность. Известно, что система полистирол — циклогексан имеет верхнюю критическую температуру смешения, т. е. взаимная

Значение молекулярных весов фракции полистирола в различных растворителях

Растворитель	Мол. вес	Температура, °C
Бензол	500 000	25
Толуол	500 000	25
Циклогексан	460 000	50
То же	460 000	33,5
»	480 000	28

смешиваемость компонентов улучшается при повышении температуры, что сопровождается уменьшением светорассеяния. То же самое наблюдается в декалиновых растворах полистирола. Тот факт, что в растворах в ароматических углеводородах, хлорбензоле и четыреххлористом углероде светорассеяние с повышением температуры возрастает, свидетельствует о наличии в этих

системах нижней критической температуры смешения. Это означает, что растворимость полистирола в этих жидкостях с повышением температуры ухудшается и при некоторой, достаточно высокой температуре, должно наступить расслоение системы.

Наличие нижних критических температур в системах жидкость — жидкость и полимер — низкомолекулярная жидкость хорошо известно. Обычно это наблюдается при смешении сильно полярных компонентов, способных к образованию водородных связей, разрушающихся при нагревании. К системам подобного рода относятся водные растворы спиртов, алифатических аминов, пиридиновых оснований [7], водные растворы полиэтилен- и полипропиленоксидов [8], нитроцеллюлоза — этанол [9] и др. Совсем недавно были обнаружены системы с нижней критической температурой смешения другого рода, а именно растворы компонентов, сильно отличающиеся своими молекулярными размерами [8]. К такого рода системам, в частности, относятся растворы полиизобутилена в большом числе углеводородных растворителей. Растворимость полиизобутилена в углеводородах при нагревании ухудшается и расслоение системы наступает при температурах, выше температуры кипения и близких к критическим температурам самих растворителей. Аналогичные явления должны наблюдаться в растворах ПСТ в так называемых хороших растворителях, о чем свидетельствуют полученные нами данные.

С термодинамической точки зрения, наличие нижней критической температуры смешения наблюдается в системах, которые образуются с выделением тепла ($\Delta H < 0$) и уменьшением энтропии [7]. Именно такие изменения термодинамических функций наблюдались одним из нас при растворении ПСТ в ароматических углеводородах и CCl_4 [10]. Растворение ПСТ в циклогексане сопровождается поглощением тепла ($\Delta H > 0$) [11], что характерно для систем с верхней критической температурой смешения [7].

С молекулярной точки зрения, расслоение системы есть следствие ухудшения взаимодействия между компонентами, что приводит к увеличению микронеоднородности, образованию ассоциатов, или агрегатов, и к расслоению. В одних растворителях это происходит при охлаждении, в других — при нагревании.

Агрегирование происходит не только при изменении температуры, но и при изменении концентрации раствора. В разбавленных растворах агрегация отсутствует как в хороших, так и в плохих растворителях, о чем свидетельствуют одинаковые значения молекулярного веса исследованной фракции ПСТ в разных растворителях (таблица). При концентрациях, меньших чем 0,1 г/100 мл, в растворах имеются изолированные макромолекулы, свернутые в более или менее рыхлые клубки. При незначительном изменении температуры в очень разбавленных растворах проис-

ходит расслоение, что сопровождается спонтанным увеличением интенсивности и асимметрии светорассеяния — происходит агрегация, причем агрегируют друг с другом клубки.

С увеличением концентрации раствора светорассеяние резко возрастает до некоторого максимального значения, которое тем больше, чем хуже растворитель. В этой области концентраций происходит одновременно разворачивание (разматывание) клубков и агрегирование более или менее распрямленных цепей. Величина максимального светорассеяния обусловлена степенью микронеоднородности, которая всегда больше в плохом растворителе, чем в хорошем. Достижение этого максимума есть результат разворачивания клубков. В хороших растворителях при сравнительно низких температурах максимум светорассеяния достигается при концентрациях порядка $1 \text{ г} / 100 \text{ мл}$ (в ароматических соединениях) и $\sim 2 \text{ г} / 100 \text{ мл}$ (в CCl_4). При повышении температуры, т. е. при ухудшении растворимости, максимальное значение светорассеяния достигается при больших концентрациях (рис. 3, а). В таких плохих растворителях, как циклогексан и декалин, максимум наблюдается при концентрациях порядка $4-6 \text{ г} / 100 \text{ мл}$ (рис. 3, б и в). Следовательно, чем лучше взаимодействие полимера с растворителем, тем при меньших концентрациях клубки разматываются. Более или менее развернутые макромолекулы, взаимодействуя друг с другом, образуют малоупорядоченные агрегаты (или ассоциаты); микронеоднородность среды с дальнейшим увеличением концентрации практически не изменяется. Такое постоянство флуктуации концентраций наблюдается в широкой области составов, по данным Дебая и Бюхе, для раствора ПСТ в бензоле, например, до $\varphi_2 = 0,6$.

Наличие острого максимума на кривых зависимости $R_{90^\circ}'' = f(c)$ характерно только для растворов в ароматических веществах. По-видимому, это результат специфического взаимодействия ароматических колец полимера и низкомолекулярной жидкости.

Выводы

1. Исследовано светорассеяние растворов полистирола в бензоле, этилбензоле, толуоле, хлорбензоле, CCl_4 , циклогексане и декалине в области концентраций до $10 \text{ г} / 100 \text{ мл}$ и в области температур от 4 до 70° .

2. Показано, что избыточное светорассеяние (R_{90°'') с концентрацией изменяется по кривой с максимумом, высота которого и положение по оси концентраций зависят от взаимодействия полимера с растворителем.

3. Высота максимума, т. е. абсолютное значение избыточного светорассеяния, тем больше, чем хуже растворитель, так как в этом случае флуктуации концентрации больше. Положение максимума по оси концентрации обусловлено разворачиванием молекулярных клубков, которое в хороших растворителях происходит при меньших концентрациях. Острый максимум наблюдается только в растворах в ароматических углеводородах.

4. В системах с верхней критической температурой смешения (ПСТ — циклогексан, ПСТ — декалин) светорассеяние с повышением температуры уменьшается. В растворах ПСТ в ароматических углеводородах, хлорбензоле и CCl_4 с повышением температуры светорассеяние растет, что свидетельствует об ухудшении взаимной растворимости компонентов и наличии нижней критической температуры смешения. Это находится в хорошем согласии с термодинамикой растворения ПСТ в этих растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. К. Беридзе, М. И. Шахпаронов, Критические явления и флуктуации в растворах, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 21; Л. П. Зацепина, М. И. Шахпаронов, Укр. фізичн. ж., 1, 771, 1962.
2. Г. П. Рощина, Наук. зап. Київськ. ун-та, збірник фіз. ф-ту, 18, 93, 1959.
Г. П. Рощина, М. Н. Даденкова, Докл. АН УРСР, 1954, № 6, 448.
3. Г. П. Рощина, Э. Ф. Ищенко, Укр. фізичн. ж., 7, 751, 1962.
4. Р. Дебье, А. Вюеше, J. Chem. Phys., 18, 1423, 1950.
5. И. Г. Соболева, Нефелометр для измерения молекулярного веса и размера молекул полимера, Изд. Ин-та технико-экономической информации, М., 1956.
6. D. K. Carpenter, W. R. Krigbaum, J. Chem. Phys., 24, 1041, 1956; P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., 24, 155, 1957.
7. L. S. Rawlinson, Liquids and liquid mixtures Butterworths scientific publication, London, 1959.
8. P. I. Freeman, J. S. Rawlinson, Polymer, 1, 20, 1960.
9. S. Newman, W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, J. Phys. Chem., 60, 648, 1956.
10. А. А. Тагер, Ж. С. Домблек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953; А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, Высокомолек. соед., 5, 87, 1963.
11. H. Hellfritz, Makromolek. Chem., 7, 191, 1951

LIGHT SCATTERING OF CONCENTRATED POLYSTYRENE SOLUTIONS

A. A. Tager, V. M. Andreeva, E. M. Evsina

Summary

The light scattering of polystyrene solutions in benzene, ethylbenzene, toluene, chlorobenzene, carbon tetrachloride, cyclohexane and decalin has been investigated over the concentration range up to 10 g/100 ml and at temperatures from 4 to 70°. The excess light scattering (R_{90}'') as function of the concentration is depicted by a curve with a maximum, whose height and position along the concentration axis depend upon the interaction of the polymer with the solvent. The height of the maximum, i. e. the absolute value of excess light scattering is the greater the poorer the solvent, because in this case fluctuation of the concentration is greater. The position of the maximum along the concentration axis is determined by uncoiling of the molecular coils, which occurs at lower concentrations in good solvents. A sharp maximum is observed only in solutions in aromatic hydrocarbons. In systems with a higher critical mixing temperature (PS in cyclohexane, PS in decalin) light scattering diminishes with rise in temperature. For PS solutions in aromatic hydrocarbons, chlorobenzene and CCl_4 light scattering increases as the temperature is diminished, bearing evidence of a fall in mutual solubility of the components and the existence of a lower critical solution temperature. This is in good accord with the thermodynamics of dissolution of PS in these solvents.