

УДК 678.01:53+678.746

КРИТИЧЕСКАЯ ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИ- β -ВИНИЛНАФТАЛИНА*B. E. Эскин, A. E. Нестеров*

После предсказания Дебаем возможности наблюдения критической опалесценции в растворах полимеров [1] это явление было обнаружено и изучалось в ряде работ [2—10]. Подобные исследования позволяют определить средний квадратичный радиус инерции клубкообразных молекул $(\bar{R}^2)^{1/2}$ в растворах с умеренной концентрацией ($2 \div 10\%$) и сравнить его с той же величиной при «бесконечном разбавлении» $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$. Наибольший интерес представляет, однако, возможность получения некоторых параметров, характеризующих межмолекулярное взаимодействие в полимерных растворах, в частности среднего радиуса действия межмолекулярных сил l . Согласно теории явления [1], последняя величина усредняется по отношению ко всем трем типам межмолекулярного взаимодействия в растворе (полимер — полимер 2-2, полимер — растворитель 1-2, растворитель — растворитель 1-1):

$$l^2 = \frac{\frac{w_{11}}{\omega_1^2} l_{11}^2 + \frac{w_{22}}{\omega_2^2} l_{22}^2 - 2 \frac{w_{12}}{\omega_1 \omega_2} l_{12}^2}{\frac{w_{11}}{\omega_1^2} + \frac{w_{22}}{\omega_2^2} - 2 \frac{w_{12}}{\omega_1 \omega_2}}. \quad (1)$$

Здесь

$$l_{ij}^2 w_{ij} = \int \varepsilon_{ij}(r) r^2 d\tau, \quad (2)$$

$$w_{ij} = \int \varepsilon_{ij}(r) d\tau, \quad (3)$$

l_{ij} — радиус действия соответствующих межмолекулярных сил, ω_1 — объем молекулы растворителя, ω_2 — объем мономерного звена полимера, $\varepsilon_{ij}(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия молекул i и j , являющаяся функцией только их взаимного расстояния r , а интегрирование в (2) и (3) производится по всему объему, окружающему выбранную молекулу.

В связи с этим желательно изучение критической опалесценции растворов данного полимера в ряде растворителей с целью выяснения, в какой мере получаемая величина l обусловлена химическим строением полимера, и в какой индивидуальными особенностями растворителя. К настоящему времени такое изучение проведено для полистирола в циклогексане [3—5] и в этилциклогексане [8]. Во втором случае значения l оказались на 15% большими, чем в первом. Столь малое различие представлялось естественным, если иметь в виду химическое сходство этих двух растворителей.

В данной работе проведено исследование критической опалесценции поли- β -винилнафталина (ПВН) в трех растворителях: бензиловом спирте, фенилэтиловом спирте и смеси толуол — декалин (1 : 1,3 по весу).

Методическая часть

В работе использованы фракции ПВН, исследованные в [11]. Интенсивность рассеяния света растворами I_θ измеряли в интервале углов $40\text{--}140^\circ$ на фотоэлектрическом нефелометре, созданном в лаборатории [12]. Измерительной ячейкой служила стеклянная пробирка диаметром 14 мм (начальная емкость $\sim 1 \text{ см}^3$), погруженная в кювету, описанную в [13, 14], наполненную толуолом. Проходящий световой пучок ($\lambda_0 = 5460 \text{ \AA}$) имел ширину 1,5 мм. Для чистого бензола в этих условиях зависимости интенсивности рассеяния от угла θ (в вертикально поляризованном свете) не наблюдалась. Система терmostатирования была подобна описанной [15] со стабилизацией $\pm 0,01^\circ$. Растворы перед измерениями фильтровали через стеклянный фильтр № 4.

Результаты и обсуждение

Результаты измерений сведены в таблицу. Критическую концентрацию раствора c_k определяли по максимуму графика зависимости асимметрии рассеяния $I_{45^\circ} / I_{135^\circ}$ от c [4] при температуре, отстоящей на несколько десятых долей градуса от точки высаживания, найденной по помутнению раствора (рис. 1). В согласии с теорией явления [1], зависимость $1 / c_k$ от $M^{1/2}$ во всех трех растворителях оказалась линейной (рис. 2). Для

Сводная таблица результатов измерений

Фракция №	$M_w \cdot 10^{-3}$	Растворитель									
		фенилэтиловый спирт			бензиловый спирт			смесь толуол—декалин (1 : 1,3 по весу)			
		$c_k, \%$ *	$T_k, ^\circ\text{C}$	$l, \text{\AA}$	$c_k, \%$ *	$T_k, ^\circ\text{C}$	$l, \text{\AA}$	$c_k, \%$ *	$T_k, ^\circ\text{C}$	$l, \text{\AA}$	
1	78	7,2	40,4	24,7	8,5	53,55	26,0	—	—	—	
2	120	5,7	47,5	21,7	—	—	—	—	—	—	
3	140	5,0	44,34	21,0	—	—	—	—	—	—	
4	190	4,4	46,06	21,3	4,9	56,08	24,0	8,3	10,4	39,0	
5	240	4,0	47,44	21,4	—	—	—	—	—	—	
6	280	—	—	—	—	—	—	6,8	14,35	42,7	
7	380	3,3	49,7	21,0	3,8	58,6	34,8	—	—	—	
8	410	—	—	—	—	—	—	5,5	13,2	51,5	
9	540	—	—	—	—	—	—	4,8	21,8	58,0	
10	640	2,4	51,5	22,0	2,9	58,6	42,0	—	—	—	
11	770	2,3	55,35	21,2	—	—	—	4,0	22,2	66,5	
12	1120	1,9	59,9	21,0	2,2	63,5	47,5	3,3	26,4	75,5	

* Концентрация выражена в весовых процентах.

растворов каждой из фракций полимера при концентрации c_k измеряли зависимость I_θ от θ для ряда температур, близких к точке высаживания, а затем строили зависимость $1 / I_\theta$ (или, что то же, I_{90° / I_θ) от $\sin^2 \theta / 2$ при каждой из температур T (рис. 3). Графики $I_\theta^{-1} = f(\sin^2 \theta / 2)$ прямолинейные при больших интенсивностях опалесценции (вблизи точки высаживания), при меньших интенсивностях (далее от точки высаживания) имели на малых углах рассеяния θ изгиб вниз, обусловленный, по-видимому, недостаточной очисткой раствора от пыли. Для прямолинейного участка графиков $I_\theta^{-1} = f(\sin^2 \theta / 2)$ определяли начальную ординату A и наклон B . Согласно теории Дебая [1, 4]:

$$1/I_\theta = \frac{T_k}{CT} \left[\frac{\Delta T}{T_k} + \left(\frac{8\pi^2 l^2}{3\lambda^2} + \frac{\Delta T}{T_k} \frac{16\pi^2 \bar{R}^2}{3\lambda^2} \right) \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] = A + B \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (4)$$

где T_k — критическая температура, соответствующая разделению фаз, $\Delta T = T - T_k$, C — постоянная для данной системы полимер — растворитель. Второй член в простой скобке при $\sin^2 \theta / 2$ отражает вклад в наблюдаемую асимметрию опалесценции внутримолекулярной интерференции, обусловленной собственными размерами клубков $(\bar{R}^2)^{1/2}$. Из (4) вытекает:

$$A/B = \text{const} \cdot (T - T_k), \quad (5)$$

$$S = B/A \cdot \Delta T = \frac{8\pi^2}{3} \frac{l^2}{\lambda^2} T_k + \frac{16\pi^2}{3} \frac{\bar{R}^2}{\lambda^2} \Delta T. \quad (6)$$

По зависимости A/B от T определяли в каждом случае критическую температуру T_k , экстраполируя прямолинейную часть графика к $A/B = 0$ (рис. 4 и таблица). По зависимости $S = B/A \cdot \Delta T$ от $\Delta T = T - T_k$ определяли l^2 и \bar{R}^2 :

$$l^2 = \frac{3\lambda^2}{8\pi^2} \cdot \frac{S_0}{T_k}, \quad (7)$$

$$\bar{R}^2 = \frac{3\lambda^2}{16\pi^2} \cdot \frac{S - S_0}{\Delta T}, \quad (8)$$

где S_0 — начальная ордината графика $S = f(\Delta T)$, полученная графической экстраполяцией. Примеры графиков $S = f(\Delta T)$ для растворов ПВН с

критической концентрацией в трех растворителях представлены на рис. 5. Вычисленные по (7) значения l указаны в таблице. Влияние размеров клубков на зависимость $S = f(\Delta T)$ сущес-

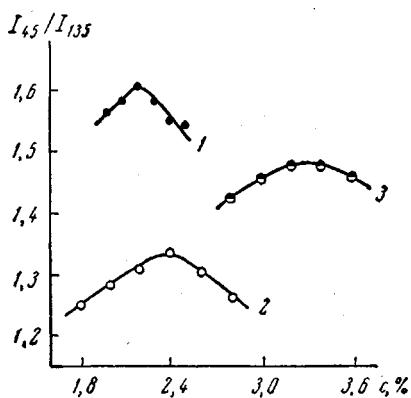


Рис. 1. Зависимость асимметрии опалесценции $T_{45}^\circ / T_{135}^\circ$ от весовой концентрации поли- β -винилнафталина:

1 — фракция 12 в бензиловом спирте ($T - T_k = 2,8^\circ$); 2 — фракция 10 в фенилэтиловом спирте ($T - T_k = 0,4^\circ$); 3 — фракция 12 в смеси толуол — декалин ($T - T_k = 3,9^\circ$)

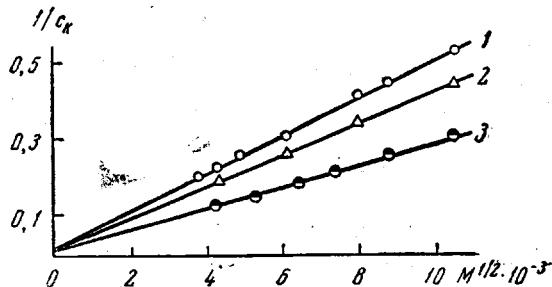


Рис. 2. Зависимость $1/c_k$ от $M^{1/2}$ для фракций поли- β -винилнафталина:
1 — в фенилэтиловом спирте; 2 — в бензиловом спирте; 3 — в смеси толуол — декалин

ственno сказалось только для наиболее высокомолекулярной фракции, для которой по (8) вычислено значение $(\bar{R}^2)^{1/2}$. Результаты определения l нанесены на рис. 6. При рассмотрении результатов (таблица и рис. 6) прежде всего обращает на себя внимание практически постоянное значение l для ПВН в фенилэтиловом спирте в 14-кратном интервале молекулярных весов M_w полимера от $78 \cdot 10^3$ до $1120 \cdot 10^3$. Согласно теории Дебая [1, 4], выражение (1) приводится к форме

$$l^2 = \frac{l_{11}^2 (w_{11}/\omega_1^2)}{\Delta_1 + \Delta_2} + \frac{2\Delta_2}{\Delta_1 + \Delta_2} \bar{R}^2, \quad (9)$$

где

$$\Delta_1 = \frac{w_{11}}{\omega_1^2} - \frac{w_{12}}{\omega_1 \omega_2}, \quad (10)$$

$$\Delta_2 = \frac{w_{22}}{\omega_2^2} - \frac{w_{12}}{\omega_1 \omega_2}. \quad (11)$$

Если полагать l не зависящим от температуры (по крайней мере, в незначительном температурном интервале близки T_k), то зависимость $l^2 = f(M)$ определяется вторым членом (9), а начальная ордината гра-

фиков $l^2 = f(M)$ пропорциональна l_{11}^2 (первый член (9)). Следствием (9) при $l^2 = f(M) = \text{const}$ является $\Delta_2 = 0$. Последнее условие сводится, согласно (11), к $w_{22}/w_{12} = \omega_2/\omega_1$. Так как $\omega_2/\omega_1 = d_1 M_2 / d_2 M_1 \cong 1,25$ (d_1, M_1 — плотность и молекулярный вес фенилэтилового спирта, d_2, M_2 — то же для мономера винилнафтилина), то энергия w_{22} взаимодействия звена ПВН с себе подобным лишь на $\sim 25\%$ более w_{12} энергии взаимодействия его с молекулой фенилэтилового спирта. Рис. 6 показывает, что до степени полимеризации ПВН $\approx 7 \cdot 10^3$ значение l^2 в двух других растворителях пропорционально M_w . Это согласуется с данными для другого полимера винилового ряда — полистирола [4]. Интересен тот факт, что начальная ордината l_0^2 прямых $l^2 = f(M)$ для ПВН в трех растворителях практически совпадает.

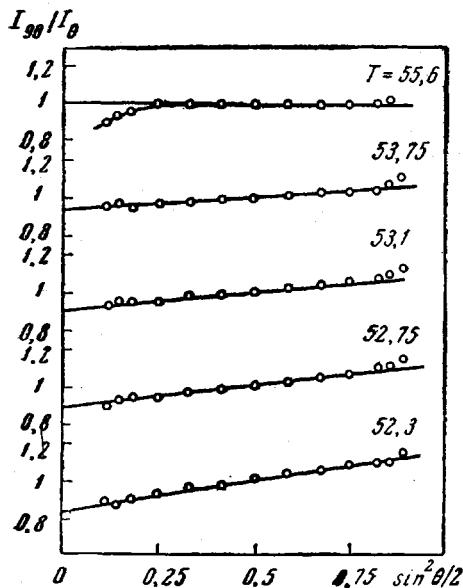


Рис. 3. Зависимость I_{90° / I_θ от $\sin^2 \theta / 2$ для 10-й фракции поли- β -винилнафтилина в фенилэтиловом спирте при различных температурах ($T_k = 51,5^\circ$)

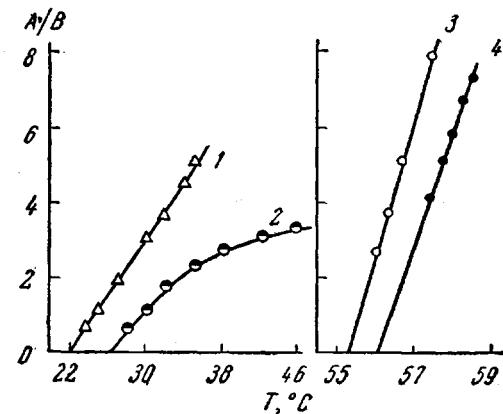


Рис. 4. Зависимость A / B от температуры:
1 — для 11-й фракции в смеси толуол — декалин;
2 — для 12-й фракции в той же смеси;
3 — для 11-й фракции в фенилэтиловом спирте;
4 — для 4-й фракции в бензиловом спирте

Согласно (9), отсюда следует, что величина $l_0^2 = [l_{11}^2(w_{12}/\omega_1^2)] / (\Delta_1 + \Delta_2)$ имеет в этих растворителях близкое значение. В частности, для растворов ПВН в фенилэтиловом спирте (где $\Delta_2 = 0$)

$$l^2 = l_{11}^2 \left(1 - \frac{w_{22}}{w_{11}} \cdot \frac{\omega_1^2}{\omega_2^2} \right). \quad (12)$$

Исследования показывают, что в смесях низкомолекулярных жидкостей $l \cong 10 \div 12 \text{ \AA}$ [1, 16, 17]. В обсуждаемом случае $l \cong 22 \text{ \AA}$ и, полагая $l_{11} \approx 11 \text{ \AA}$, получим для знаменателя в (12) величину $\cong 0,25$. По приведенной выше оценке, $\omega_1^2/\omega_2^2 \cong 0,64$ и, следовательно, w_{22} и w_{11} имеют близкие значения. Знание l_0^2 позволяет оценить величину Δ_1 / Δ_2 по соотношению

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \frac{\frac{w_{11}}{\omega_1^2} - \frac{w_{22}}{\omega_2^2}}{\frac{w_{22}}{\omega_2^2} - \frac{w_{11}}{\omega_1^2}} = \frac{2R^2}{l^2 - l_0^2} - 1 \quad (13)$$

вытекающему из (9). Вычисление по (13) приводит к $\Delta_1 / \Delta_2 = 4,4$ и $\Delta_1 / \Delta_2 = 20$ для растворов ПВН в смеси толуол — декалин и бензиловом спирте соответственно. Поскольку величины $w_{ij} / \omega_i \omega_j$, как это следует из результатов данной работы и было отмечено ранее [4], достаточно близки,

отношение Δ_1 / Δ_2 может варьироваться в довольно широких пределах. Вследствие этого, значения l для одной и той же фракции ПВН существенно отличаются друг от друга в трех растворителях (рис. 6). Другую полезную информацию дает сопоставление размеров клубков $(\bar{R}^2)^{1/2}$, вычисленных по (8) из данных по асимметрии критической опалесценции, с их средней величиной $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$, получаемой при «бесконечном разбавлении» раствора обычным методом двойной экстраполяции данных светорассеяния (см., например, [18]). Как известно, средние размеры полимерных клубков в растворе в окрестностях θ -точки (соответствующей равенству нулю второго вироального коэффициента A_2) возрастают с температурой и уменьшаются с концентрацией (см., например, [18]). Для фракции ПВН с $M_w = 1,1 \cdot 10^6$ в идеальном растворителе ($A_2 = 0$) при $c \rightarrow 0$ $(\bar{R}_0^2) = 350 \text{ \AA}$ [11]. В нашем случае θ -точка определяется графической экстраполяцией зависимости T_k от $M^{-1/2}$ к $M^{-1/2} = 0$ [19] (рис. 7). Размеры $(\bar{R}^2)^{1/2}$ клубков ПВН при критической концентрации c_k , вычисленные согласно (8) для температуры, превышающей T_k на 10° , а θ -точку на $7,5 \div 8^\circ$, оказались равными: в фенилэтиловом спирте 224 \AA , в бензиловом спирте 159 \AA . В смеси толуол — декалин при T , превышающей T_k на 16° , а θ -точку на 8° $(\bar{R}^2)^{1/2} = 169 \text{ \AA}$. Таким образом, во всех трех растворителях при температуре, превышающей на $\sim 8^\circ$ θ -точку, средние размеры клубков при критической концентрации значительно меньше размеров при «бесконечном разбавлении» раствора: отношение $(\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2}$ соответственно равно 0,64;

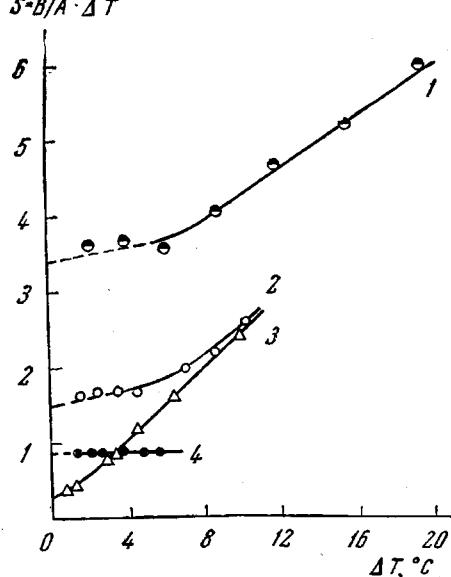


Рис. 5. Зависимость $S = (B/A)\Delta T$ от ΔT :

1 — для 12-й фракции в смеси толуол — декалин; 2 — для 12-й фракции в бензиловом спирте; 3 — для 12-й фракции в фенилэтиловом спирте; 4 — для 4-й фракции в смеси толуол — декалин

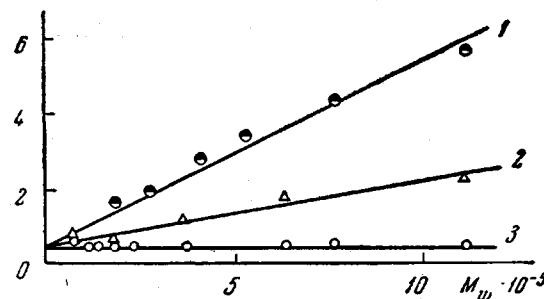


Рис. 6. Зависимость l^2 от M_w для поли- β -винилнафталина:

1 — в смеси толуол — декалин; 2 — в бензиловом спирте; 3 — в фенилэтиловом спирте

0,45 и 0,48. Такие значения $(\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2}$ согласуются с данными работы [4], в которой для полистирола с $M = 2,8 \cdot 10^6$ в циклогексане при температуре, превышающей на 12° θ -точку, получено $(\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2} = 0,31$. Теоретическое соотношение (6) предусматривает линейную зависимость $S = B/A \cdot \Delta T$ от $\Delta T = T - T_k$. Графики $S = f(\Delta T)$ для высокомолеку-

лярных фракций полистирола в циклогексане [4] и ПВН в трех растворителях (рис. 5) обнаруживают, тем не менее, выраженный перегиб кривых $S = f(\Delta T)$. Область перегиба приходится на температуру, соответствующую идеальности раствора ($A_2 = 0$) и отстоящую от T_k на 5—8°. Это означает, что размеры клубков $(\bar{R}^2)^{1/2}$ не изменяются с температурой в ближайших окрестностях T_k и заметно возрастают после прохождения точки, соответствующей идеальности раствора. Если учесть это обстоятельство, будет очевидно, что отношение $(\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2}$ в θ -точке должно быть существенно меньше указанных выше значений, относящихся к температурам, превышающим θ -точку на 8°. Выше этой точки значение $(1 / \bar{R}^2) (d\bar{R}^2 / dT)$ весьма различно в разных растворителях: для полистирола в циклогексане 0,07 1/град [4], для ПВН в фенилэтиловом спирте 0,09 1/град, в бензиловом спирте 0,033 1/град, в смеси толуол — декалин 0,036 1/град.

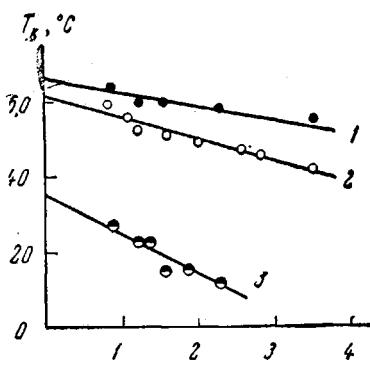


Рис. 7. Зависимость T_k от $M^{-1/2}$ для раствора поливинилнафталина:

1 — в бензиловом спирте; 2 — в фенилэтиловом спирте; 3 — в смеси толуол — декалин.

По оси абсцисс: $M^{-1/2} \cdot 10^3$

2. Определены средние размеры клубков $(\bar{R}^2)^{1/2}$, оказавшиеся в полтора — два раза меньше той же величины $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ при «бесконечном разбавлении» раствора.

3. Величина l не зависит от молекулярного веса полимера в фенилэтиловом спирте. В двух других растворителях зависимость l^2 от M_w в исследованном интервале M_w линейна.

4. Для фракции с $M_w = 1,1 \cdot 10^6$ при критической концентрации раствора (1,9—3,3%) определены средние размеры клубков $(\bar{R}^2)^{1/2}$, оказавшиеся в полтора — два раза меньше той же величины $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ при «бесконечном разбавлении» раствора.

5. Сделаны некоторые заключения об энергии межмолекулярного взаимодействия в растворах.

Выводы

1. Изучена угловая зависимость критической опалесценции ряда фракций поливинилнафталина (M_w от $78 \cdot 10^3$ до $1,1 \cdot 10^6$) в трех растворителях: фенилэтиловом и бензиловом спиртах и в смеси толуол — декалин.

2. Установлено, что величина l для определенной фракции полимера в данном случае сильно зависит от природы растворителя.

3. Величина l не зависит от молекулярного веса полимера в фенилэтиловом спирте. В двух других растворителях зависимость l^2 от M_w в исследованном интервале M_w линейна.

4. Для фракции с $M_w = 1,1 \cdot 10^6$ при критической концентрации раствора (1,9—3,3%) определены средние размеры клубков $(\bar{R}^2)^{1/2}$, оказавшиеся в полтора — два раза меньше той же величины $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ при «бесконечном разбавлении» раствора.

Поступила в редакцию
12 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

- P. Debue, J. Chem. Phys., 31, 680, 1959.
- B. C. Сказка, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 2, 627, 1960.
- P. Debue, H. Coll, D. Woermann, J. Chem. Phys., 32, 939, 1960.
- P. Debue, H. Coll, D. Woermann, J. Chem. Phys., 33, 1746, 1960; 36, 1803, 1962.
- B. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 2, 1049, 1960.
- B. Н. Цветков, В. Е. Эскин, В. С. Сказка, Укр. физич. ж., 7, 923, 1962.
- В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 5, 440, 1963.
- P. Debue, D. Woermann, B. Chiu, J. Polymer Sci., A1, 255, 1963.
- D. McIntyre, A. Wims, M. S. Green, J. Chem. Phys., 37, 3019, 1962.
- P. Debue, D. Woermann, B. Chiu, J. Chem. Phys., 36, 851, 1962.
- B. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., 2, 272, 1960.
- B. Е. Эскин, Ж. техн. физ., 28, 1459, 1958.
- B. Е. Эскин, Визуальный круговой нефелометр, Изд. ФВИНИТИ, М., 1959.
- B. Е. Эскин, Т. Волков, Высокомолек. соед., 5, 614, 1963.
- B. Е. Эскин, А. Е. Несторов, Укр. физич. ж., 9, 540, 1964.

16. P. Debye, B. Chu, H. Kaufmann, J. Chem. Phys., 36, 3378, 1962.
17. B. Chu, J. Phys. Chem., 67, 1969, 1963.
18. B. E. Эскин, Успехи физ. наук, 82, 649, 1964.
19. P. J. Flory, Principles of the Polymer Chemistry, N. Y., 1953.

CRITICAL OPALESCENCE AND INTERMOLECULAR INTERACTION IN SOLUTIONS OF POLY- β -VINYLNAPHTHALENE

V. E. Eskin, A. E. Nesterov

S u m m a r y

The angular dependence of the critical opalescence in three solvents: phenylethyl and benzyl alcohols and a mixture of toluene and decalin of 1 : 1.3 ratio by weight has been investigated for a number of polyvinylnaphthalene fractions. The mean effective radii l of the intermolecular forces differ for different solvents. In phenylethyl alcohol the value of l does not vary with the molecular weight M_w , whereas in the other two solvents l^2 depends linearly on M_w . The average coil dimensions at the critical solution concentration are by 1½ — 2 times less than those at infinite dilution. The results of the measurements led to a number of inferences regarding the energy of intermolecular interaction in the solutions investigated.