ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том VII 1965 № 8

УДК 678.01:53+678.744+678.84

КРИТИЧЕСКАЯ ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА В ИЗОПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ И ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА В ТЕТРАЛИНЕ

В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров

Изучение критической опалесценции в растворах полимеров, основанное на теории Дебая [1], позволяет определить такой важный параметр межмолекулярного взаимодействия в растворах, как средний радиус действия межмолекулярных сил (l). К настоящему времени проведено изучение этого явления в ряде систем: полистирол в циклогексане [2, 3] и этил-циклогексане [4], полиметилметакрилат в *н*-бутилхлориде [5], поли-β-винилнафталин в бензиловом и фенилэтиловом спиртах, а также в смеси толуола с декалином [6]. Исследование других систем полимер — растворитель имеет не только самостоятельный интерес, но желательно также для возможности сопоставить между собой данные, получаемые для полимеров разной химической структуры и с различной гибкостью молекулярных цепей.

С этой целью в настоящей работе была изучена критическая опалесценция в растворах ряда фракций полибутилметакрилата (ПБМА) в изопропиловом спирте и полидиметилсилоксана (ПДМС) в тетралине. Методическая часть работы полностью совпадает с описанной в [6].

Критическую концентрацию растворов $c_к$ определяли, как это принято (см., например, [2, 6]), по максимуму кривой зависимости асимметрии рассеяния $z = I_{45°} / I_{135°}$ от c при температуре, близкой к точке высаживания. Пример подобного определения $c_к$ представлен на рис. 1.

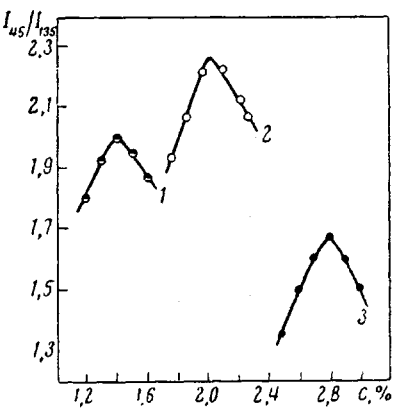

Рис. 1. Зависимость асимметрии опалесценции $I_{45°} / i_{135°}$ от весовой концентрации ПБМА и ПДМС:

1 — фракция 11 ПБМА в изопропаноле (ΔT = 1,25°), *2* — фракция 9 ПБМА в изопропаноле (ΔT = 0,55°), *3* — фракция 4 ПДМС в тетралине (ΔT = 5,85°)

Как это предусматривается теорией явления [1], зависимость $1 / c_к$ от $M^{1/2}$ была в обоих случаях линейной (рис. 2). Для растворов с критической концентрацией $c_к$ измеряли зависимость интенсивности рассеяния I_θ от угла θ при нескольких температурах, близких к точке высаживания. Графики зависимости $(I_\theta^{-1})_{T=\text{const}} = f(\sin^2\theta/2)$ представляли собой прямые, примеры которых приведены на рис. 3. Линейная зависимость I_θ^{-1} от

$\sin^2\theta/2$ соответствует теории Дебая [1], приводящей к соотношению:

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

где λ — длина световой волны в растворе, $(\overline{R^2})^{1/2}$ — средний квадратичный

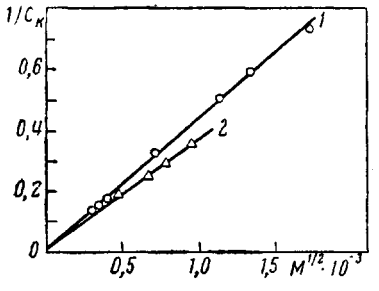

Рис. 2

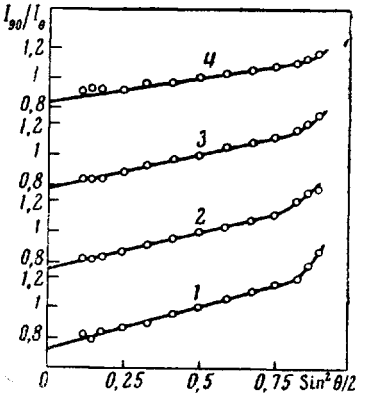

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $1/c_к$ от $M^{1/2}$ для фракций ПБМА и ПДМС:

1 — ПБМА в изопропаноле, *2* — ПДМС в тетралине

Рис. 3. Зависимость $I_{90°}/I_\theta$ от $\sin^2\theta/2$ для фракции 2 ПДМС в тетралине при различных температурах ($T_к = 42{,}6°$):

1 — 45,1°; *2* — 45,6°; *3* — 46,4°; *4* — 47,6°

радиус инерции полимерных клубков, C — постоянная для данной системы полимер — растворитель, $T_к$ — критическая температура, отвечающая разделению фаз, $\Delta T = T - T_к$, A и B — начальная ордината и наклон прямой графика $I_\theta^{-1} = f(\sin^2\theta/2)$. Для растворов всех фракций ПДМС в

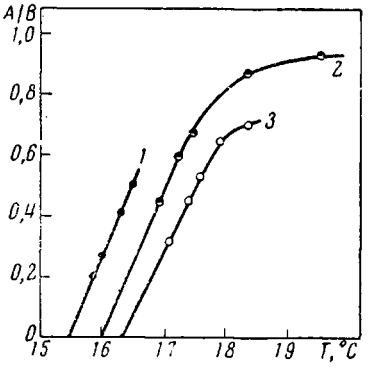

Рис. 4

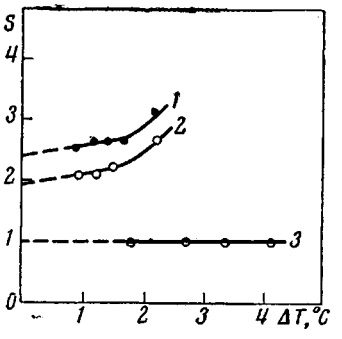

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость A/B от температуры:

1, 2, 3 — фракции 9, 10, 11 ПБМА в изопропаноле соответственно

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

1 — фракция 11 ПБМА в изопропаноле, *2* — фракция 10 ПБМА в изопропаноле, *3* — фракция 1 ПДМС в тетралине

тетралине прямые $(I_\theta^{-1})_{T=\text{const}} = f(\sin^2\theta/2)$ имели на больших углах рассеяния ($\theta \geqslant 120°$) некоторый изгиб вверх, связанный, по-видимому [7], с более высокими моментами l, чем это учитывается в теории явления.

Критическую температуру растворов $T_к$ определяли графической экстраполяцией зависимости A/B от T к $A/B = 0$ (рис. 4) согласно соотношению:

$$A/B = \text{const}\,(T - T_к), \tag{2}$$

вытекающему из (1). Найденные таким образом значения $T_к$, а также критические концентрации $c_к$ представлены в таблице.

Если обозначить S_0 как начальную ординату графика зависимости от ΔT величины

$$S = (B/A)\Delta T = \frac{8\pi^2}{3}\frac{l^2}{\lambda^2}T_к + \frac{16\pi^2}{3}\frac{\overline{R}^2}{\lambda^2}\Delta T, \tag{3}$$

то l^2 и $\overline{R}^2$ можно определить из графиков $S = f(\Delta T)$ по формулам

$$l^2 = \frac{3\lambda^2}{8\pi^2}\cdot\frac{S_0}{T_к}, \tag{4}$$

$$\overline{R}^2 = \frac{3\lambda^2}{16\pi^2}\cdot\frac{S - S_0}{\Delta T}. \tag{5}$$

Для всех фракций ПДМС в тетралине и фракций 1—8 ПБМА в изопропиловом спирте графики $S = f(\Delta T)$ — прямые, параллельные оси абсцисс. Для фракций 9—11 ПБМА в изопропаноле графики $S = f(\Delta T)$ (рис. 5) имели наклон, указывающий, согласно (3), на заметную роль размеров клубков в наблюдаемой асимметрии опалесценции. По начальным ординатам S_0 графиков $S = f(\Delta T)$ вычислены, согласно (4), средние радиусы действия межмолекулярных сил l, приведенные в таблице.

Сводная таблица результатов измерений

Фракция, №	$M_w \cdot 10^{-3}$	$C_к$, % *	$T_к$, °C	l, Å
Полибутилметакрилат—изопропанол				
1	77	8,5	7,36	22,3
2	96	7,4	10,80	23,5
3	110	6,4	11,88	25,3
4	160	5,9	13,10	30,2
5	280	4,3	11,50	36,5
6	320	4,0	13,35	38,6
7	410	3,6	13,20	43,0
8	520	3,1	13,70	47,5
9	1300	2,0	15,45	62,7
10	1800	1,7	16,00	62,1
11	3000	1,4	16,30	69,0
Полидиметилсилоксан—тетралин				
1	220	5,2	40,3	40,5
2	450	4,0	42,6	56,0
3	630	3,4	43,5	67,5
4	880	2,8	44,25	80,0

* Концентрация выражена в весовых процентах.

Изменение наклона графиков $S = f(\Delta T)$ (рис. 5) указывает на зависимость средних размеров клубков $(\overline{R}^2)^{1/2}$ от температуры. Перегиб кривых $S = f(\Delta T)$ соответствует температурной области вблизи θ-точки, соответствующей идеальности раствора (равенство нулю второго вириального коэффициента A_2), аналогично тому, как это отмечено для полистирола в циклогексане и поли-β-винилнафталина в трех растворителях [6]. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что вблизи θ-точки средние размеры клубков изменяются с T быстрее, чем при других температурах.

Значение θ-температуры определялось в данном случае экстраполяцией зависимости $T_к$ от $M^{-1/2}$ к $M^{-1/2} = 0$ (рис. 6) [8].

Молекулярный вес фракций ПДМС взят по данным работы [9], в которой исследовали светорассеяние их растворов в толуоле при $c \to 0$. Для фракций ПБМА молекулярный вес измерен в данной работе тем же методом.

На рис. 7 сопоставлена зависимость l^2 от степени полимеризации p для ряда исследованных систем полимер — растворитель. Эта зависимость — нелинейная для полистирола в циклогексане [2] и ПБМА в изопропиловом спирте (эта работа) — в исследованном интервале значений p оказывается линейной для ПДМС в тетралине (эта работа) и поли-β-винилнафталина в бензиловом спирте и в смеси толуол — декалин [6]. Для последнего полимера в фенил-этиловом спирте l^2 не зависит от p [6]. Поскольку

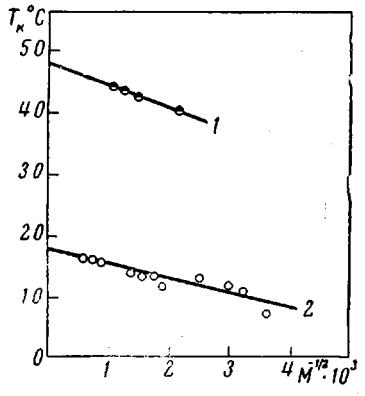

Рис. 6

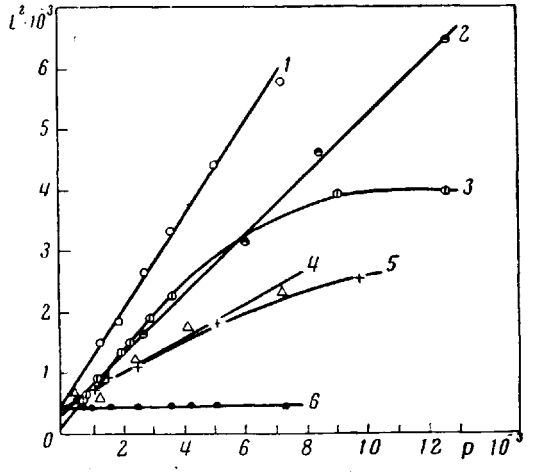

Рис. 7

Рис. 6. Зависимость $T_к$ от $M^{-1/2}$ для систем: *1* — ПДМС в тетралине, *2* — ПБМА в изопропаноле

Рис. 7. Зависимость l^2 от p для систем: *1* — поли-β-винилнафталин — смесь толуол — декалин (1 : 1,3 по весу), *2* — полидиметилсилоксан — тетралин, *3* — полибутилметакрилат — изопропиловый спирт, *4* — поли-β-винилнафталин — бензиловый спирт, *5* — полистирол — циклогексан, *6* — поли-β-винилнафталин — фенил — этиловый спирт

даже для одного полимера значения l в разных растворителях сильно отличаются друг от друга (поли-β-винилнафталин), установление какой-либо корреляции между химической структурой полимера или гибкостью цепи, с одной стороны, и средним радиусом действия межмолекулярных сил в его растворах, с другой, представляется пока затруднительным. Этому, несомненно, может способствовать исследование критической опалесценции в растворах данного полимера в наборе растворителей (как это сделано для поли-β-винилнафталина [6] и полистирола [2, 4]) в сочетании с другими методами. Авторы ведут работу в указанном направлении.

Выводы

1. В работе исследована критическая опалесценция в растворах ряда фракций полибутилметакрилата в изопропиловом спирте и полидиметилсилоксана в тетралине.

2. Установлено, что закономерности явления в этих системах согласуются с теорией Дебая.

3. Вычисленные значения средних радиусов действия межмолекулярных сил l сопоставлены с той же величиной, полученной ранее для ряда других полимеров. Зависимость l^2 от степени полимеризации p (молекулярного веса) в исследованном интервале p оказывается линейной для ПДМС в тетралине и нелинейной для ПБМА в изопропиловом спирте.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 IX 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, J. Chem. Phys., 31, 680, 1959.
2. P. Debye, H. Coll, D. Woermann, J. Chem. Phys. 33, 1746, 1960; 36, 1803, 1962.
3. В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 2, 1049, 1960.
4. P. Debye, D. Woermann, B. Chu, J. Polymer Sci., A1, 255, 1963.
5. В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 5, 440, 1963.
6. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 7, 1241, 1965.
7. P. Debye, D. Woermann, B. Chu, J. Chem. Phys. 36, 851, 1962.
8. O. F. Flory, Principles of the Polymer Chemistry N. Y., 1953.
9. В. С. Сказка, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед. 2, 572, 1960.

CRITICAL OPALESCENCE IN SOLUTIONS OF POLYBUTYLMETHACRYLATE IN ISOPROPANOL AND POLYDIMETHYLSILOXANE IN TETRALIN

V. E. Eskin, A. E. Nesterov

Summary

The critical opalescence of solutions of a number of polybutylmethacrylate fractions (M_w from $7{,}7\cdot10^4$ to $3\cdot10^6$) in isopropanol and of polydimethylsiloxane (M_w from $2{,}2\cdot10^5$ to $8{,}8\cdot10^5$) in tetralin has been investigated. The nature of the phenomena in these systems is in accord with Debye's theory. In the M_w range investigated there was found to be a linear dependence of the square of the mean radius of action of the intermolecular forces in the solution on the M_w for polydimethylsiloxane in tetralin, but a non-linear dependence for polybutylmethacrylate in isopropanol.