

УДК 678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ МАКРОФОРМЫ.
УЧЕТ СЖАТИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ***

B. П. Будтов

Изучение динамического двойного лучепреломления (ДЛП) растворов полимеров позволяет получить сведения о молекулярных параметрах полимерных цепей. Изучение концентрационных зависимостей ДЛП растворов полимеров дает дополнительные сведения об оптическом, гидродинамическом и термодинамическом взаимодействиях полимерных цепей.

Теория влияния гидродинамических [1, 2] и оптических [3] взаимодействий на величину ДЛП Δn приводит к следующему соотношению:

$$\left[\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_{g \rightarrow 0} \cdot A = \theta_i + \theta_{fc} + \theta_{fsc}, \quad (1)$$

где g — градиент скорости; η, η_0 — вязкости раствора и растворителя; A — некоторая постоянная величина, зависящая от показателя преломления растворителя n_s ; θ_i — собственная анизотропия поляризуемости полимерной цепи [4, 5]; θ_{fc} , θ_{fsc} — анизотропия поляризуемости «макроформы» [6, 7] и «микроформы» [3].

Исследование ДЛП растворов полимеров при равенстве показателей преломления растворителя n_s и полимера n_k ($\theta_{f0} = \theta_{fs0} = 0$) позволяет изучить изменение θ_i с ростом концентрации c . Многочисленные данные свидетельствуют о том, что θ_i для гауссовых цепей не меняется в широкой области концентраций [9, 10] и не зависит от качества растворителя [11, 12].

При изучении ДЛП, когда $n_k \neq n_s$, с ростом концентрации уменьшается оптическая неоднородность раствора [3] и наблюдается уменьшение $[\Delta n / g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$. Было показано [10, 13], что для разных систем полимер — растворитель θ_{fc} резко уменьшается с ростом концентрации [10, 13] и при $0,1—0,15 \text{ г/см}^3$ практически равно нулю [14, 15].

Теория концентрационной зависимости эффекта макроформы. Для вычисления концентрационной зависимости θ_{fc} можно воспользоваться несколькими моделями полимерной цепочки.

1. Модель полимерного клубка с равномерно распределенной плотностью [3, 6]. Для этой модели следует:

$$\theta_{fc}\theta_{f0} = (1 - c[\eta])^2. \quad (2)$$

Таким образом, для модели полимерной цепи с равномерной плотностью эффект макроформы исчезнет при $c = [\eta]^{-1}$. Хотя соотношение (2) описывает уменьшение θ_{fc} с ростом концентрации, наблюдается большое расхождение теоретических и экспериментальных кривых [3, 10, 13, 15—19].

* Второе сообщение, посвященное исследованию свойств концентрированных растворов (см. [23]).

$\theta_{fc} = f(c)$ (рис. 1, кривая 1). Причина этого расхождения была объяснена в работе [3] тем, что в действительности для полимерных цепей распределение массы относительно центра тяжести неравномерно и подчиняется гауссову закону. Поэтому, когда полимерные клубки соприкасаются друг с другом ($c \approx [\eta]^{-1}$) все еще существует оптическая неоднородность раствора из-за того, что в центре набухшего клубка плотность полимерного вещества больше, чем на периферии.

2. Модель полимерного клубка с распределением плотности по гауссову закону [15].

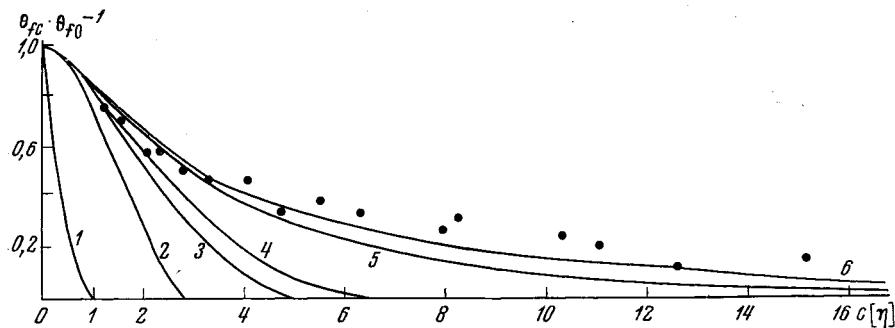


Рис. 1. Зависимость $\theta_{fc} \cdot \theta_{f0}^{-1}$ от $c[\eta]$

1 — по уравнению (2); 2—5 — по уравнению (3); 2 — $\gamma = 0$; 3 — $\gamma = 0,15$; 4 — $\gamma = 0,2$; 5 — $\gamma = 0,3$; 6 — $\gamma = 0,33$. Точки — экспериментальные данные [10] для растворов ПС в диоксане

Анизотропия поляризуемости формы возникает от тех частей полимерной цепи, оптическая плотность которых будет меньше или больше средней оптической плотности раствора. Поэтому для вычисления θ_{fc} при определенной концентрации раствора необходимо вычислить массу части полимерного клубка, в которой концентрация полимерного вещества φ в набухшем клубке больше средней концентрации в растворе. Тогда получаем

$$\theta_{fc}\theta_{f0}^{-1} = \Psi(c\rho^{-1}\bar{\varphi}^{-1}), \quad (3)$$

где Ψ — выражается через интегралы ошибок [15]; ρ — плотность сухого полимера. Если для средней концентрации полимерного вещества в клубке ($\bar{\varphi}$) использовать соотношение $\varphi_0 = \rho^{-1}[\eta]^{-1}$, то полученная зависимость $\Psi = f(c[\eta])$ (рис. 2, кривая 2) проходит через область экспериментальных точек при $c[\eta] \approx 0,5$. В области больших концентраций между этой кривой $\Psi = f(c[\eta])$ и экспериментальными данными наблюдается расхождение. Это расхождение теоретических и экспериментальных данных связано с тем, что для объемной концентрации полимерного вещества в набухшем клубке использовалось выражение $\varphi_0 = \rho^{-1}[\eta]^{-1}$. При больших концентрациях происходит сжатие полимерных цепей и объем, занимаемый полимерной цепочкой, будет меньше объема клубка при бесконечном разведении. Поэтому φ в растворе будет больше $\rho^{-1}[\eta]^{-1}$ и с ростом концентрации Ψ будет меняться медленнее.

3. Учет сжатия полимерных цепей с ростом концентрации. В идеальном θ -растворителе [20, 21] «исключенный объем» имеющихся уже молекул полимера в растворе равен нулю, и тогда растворение следующих порций полимера должно происходить так же, как и в чистом растворителе. В «хорошем» растворителе, поскольку «исключенный объем» уже отличен от нуля, следующая порция полимера растворяется уже не в объеме V растворителя, а в том объеме, который ей предоставляют другие полимерные молекулы. Это приводит к тому, что в хороших растворителях происходит сжатие полимерных клубков из-за межмолекулярных взаимодействий полимерных цепей [21, 22].

Было показано [24], что для растворов полистирола в толуоле и циклогексане, полиметилметакрилата в бромоформе, полистирола и полизобутилена в ряде растворителей объем полимерной цепи уменьшается с ростом концентрации, причем сжатие характеризуется величиной γ (коэффициент взаимного сжатия). При добавлении полимерных молекул происходит уменьшение объема полимерного клубка пропорционально объемной доли добавленного полимера. При добавлении $i+1$ молекулы в раствор i молекул полимера в растворителе объемом V

$$v_{i+1} = v_i \left(1 - \gamma \frac{v_{i+1}}{V} \right), \quad (4)$$

где v_{i+1} — объем клубка при добавлении $i+1$ молекулы полимера ($\frac{v_{i+1}}{V} \ll 1$).

Простыми преобразованиями можно получить

$$v_i = \frac{v_0}{1 + \gamma i v_0 / V} = \frac{v_0}{1 + \gamma c v_0 / m}. \quad (5)$$

Можно принять, что v_0 равен эффективному гидродинамическому объему $v_\eta = m[\eta]$, что справедливо при константе Флори $\Phi = 2,1 \cdot 10^{23}$. Тогда макромолекула в концентрированном растворе занимает объем

$$v_c = v_0 / (1 + \gamma c [\eta]). \quad (6)$$

В соотношении (6) не учитывается изменение константы Флори с уменьшением объема клубка [23].

Выражения (5), (6) позволяют описать увеличение плотности полимерного вещества в клубке с ростом концентрации. Оно означает, что плотность внутри клубка линейно растет при увеличении концентрации полимера в растворе. При малых $c[\eta]$ $v_c = v_0(1 - \gamma c[\eta])$ в согласии с теоретическими и экспериментальными данными [21, 22, 24]. Можно вывести иные соотношения $v_c = f(c)$, однако полученное выражение наиболее близко к экспериментальной зависимости (см. далее).

Учитывая сжатие объема полимерного клубка с ростом с согласно соотношению (6), для ϕ получаем

$$\bar{\phi} = m / \rho v_c = \bar{\phi}_0 (1 + \gamma c [\eta]). \quad (7)$$

Подставляя выражение (7) в (3), можно получить зависимость θ_{fc} в широкой области концентраций (рис. 1, кривые 3—6).

Таким образом, учет сжатия полимерных клубков с ростом концентрации приводит к более слабой зависимости $\theta_{fc} = f(c)$, что соответствует экспериментальным результатам. Кроме этого, полученное соотношение предполагает изменение концентрационной зависимости θ_{fc} при изменении качества растворителя, так как величина γ может изменяться от 0,4 до 0 при ухудшении качества растворителя [24].

Сравнения с экспериментальными данными. Изучение концентрационной зависимости вязкости растворов полистирола (ПС) в толуоле (7 фракций, $M = 2,8 - 0,09 \cdot 10^6$) позволяет экспериментально определить зависимость эффективного гидродинамического объема от концентрации. Теоретически и экспериментально было показано [24], для умеренно концентрированных растворов $v_{c\eta} v_{\eta\eta}^{-1}$ определяется из соотношения

$$d \ln \eta_{\text{отн}} / [\eta] dc = v_{c\eta} / v_{\eta\eta}. \quad (8)$$

На рис. 2 нанесена зависимость $v_{\eta\eta} v_{c\eta}^{-1}$ от $1 + \gamma c [\eta]$, причем γ определяли методом, предложенным ранее [24]. Данные для всех растворов семи фракций ПС ложатся на одну кривую (прямая — теоретическая зависимость согласно уравнению (6)).

Наблюдается большое отклонение теоретической прямой от экспериментальных данных в области $c[\eta] > 12$, что, возможно, связано как с заменой геометрического объема на эффектный гидродинамический объем, так и с приближенным характером самого соотношения (6) в области больших концентраций.

В работе [10] было исследовано ДЛП растворов ПС в бромоформе ($n_h = n_s$) и в диоксане ($n_h \neq n_s$) в широкой области концен-

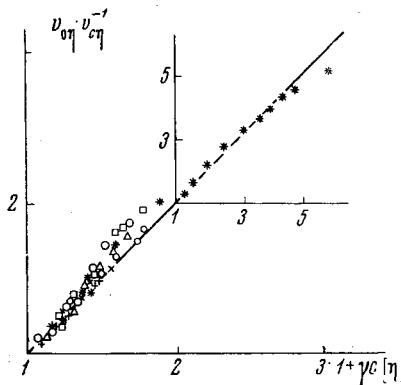


Рис. 2. Зависимость $v_0\eta v_c\eta^{-1}$ от $1 + \gamma c[\eta]$. Точки — экспериментальные данные для растворов семи фракций ПС в толуоле [24]

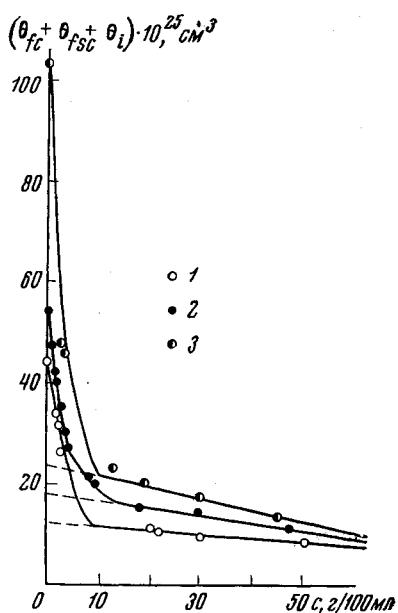


Рис. 3. Зависимость $\theta_{fc}\theta_{f0}^{-1}$ от c для растворов полидиметилсилоксана в хлорбензоле (1), толуоле (2), этилацетате (3). Сплошные кривые — теоретические кривые

таций. На рис. 1 нанесены зависимости $\theta_{fc}\theta_{f0}^{-1} = f(c[\eta])$ для изученных растворов (M равен $1,7 \cdot 10^6$ и $0,7 \cdot 10^6$). При сравнении с теоретическими кривыми видно, что наблюдается хорошее совпадение экспериментальных данных с теоретической кривой при $\gamma = 0,33$. Величина $\gamma = 0,33$ лежит в области значений γ , определенных по измерениям вязкости разбавленных растворов [24].

В работе [25] было исследовано в широкой области концентраций ДЛП в растворах и гелях полидиметилсилоксана ($M = 10^6$) в толуоле, хлорбензоле и этилацетате. Характеристические вязкости равны 140; 80; 60 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно. На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость $\theta_c = \theta_{fc} + \theta_{fsc} + \theta_i$ от c . Уменьшение θ_c при $c > 20\%$ связано с уменьшением сегментной анизотропии поляризуемости и соответствует теоретической зависимости θ_{fsc} по Винеру [26]. На рис. 3 нанесены также теоретические кривые зависимости $\theta_{fc} = f(c)$. Наблюдаются совпадение теоретических кривых с экспериментальными, причем величины γ равны 0,3; 0,2; 0,15 — для толуола, хлорбензола, этилацетата. Такое уменьшение γ с ухудшением растворителя также находится в соответствии с выводами предложенной теории.

В работе [27] исследовалось ДЛП (эффект формы) растворов полибутилметакрилата в изопропаноле вблизи θ -точки при $21,5^\circ$. С уменьшением температуры от 45 до $21,5^\circ$ наблюдается увеличение концентрационной зависимости эффекта формы, что соответствует выводам теории (величина $(\theta_{fc}\theta_{f0}^{-1} - 1) / c[\eta]$ принимает значения 0,5; 0,7; при t 38 и 45°). Количественное сравнение теоретических и экспериментальных данных не представляется возможным, так как в плохих растворителях с ростом концентрации наступает агрегация молекул, что не учитывает теория зависимости $\theta_{fc} = f(c)$. Таким образом, предложенная теория, строгая

в области малых концентраций, хорошо описывает концентрационную зависимость анизотропии поляризуемости эффекта макроформы в широкой области концентрации.

В заключение выражаю благодарность В. Н. Цветкову за ценные советы и замечания.

Выводы

1. Теория концентрационной зависимости динамического двойного лучепреломления макроформы дополнена количественным учетом гауссова распределения плотности в клубке и термодинамического сжатия полимерной цепи.

2. Наблюдается хорошее совпадение полученных теоретических и имеющихся экспериментальных данных для растворов полистирола и полидиметилсилоxана в разных растворителях в области $c[\eta] < 20$.

3. Предложенная теория правильно передает ход концентрационной зависимости θ_{fc} от качества растворителя.

Физический институт
при Ленинградском государственном
университете

Поступила в редакцию
21 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Peterlin, J. Polymer Sci., **12**, 45, 1954.
2. A. Lodge, Nature, **176**, 838, 1955.
3. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физики, **29**, 213, 1959.
4. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., **101**, 248, 1942.
5. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. acta, **26**, 1935, 1943.
6. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, **97**, 647, 1954.
7. M. Sorić, J. Chem. Phys., **26**, 1382, 1957.
8. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **5**, 740, 1963.
9. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
10. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Красноперова, Высокомолек. соед., **1**, 598, 1959.
11. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввон, И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., **1**, 1407, 1959.
12. Э. В. Фрисман, С. Ю. Мар, Высокомолек. соед., **3**, 276, 1961.
13. H. Jausschidz-Kriegl, Makromolec. Chem., **40**, 120, 1960.
14. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Высокомолек. соед., **204**, 2118, 1963.
15. И. А. Багрова, В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 1966, № 16, 75.
16. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, А. Е. Грищенко, Вестник ЛГУ, 1962, № 4, 59.
17. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Высокомолек. соед., **2**, 640, 1960.
18. Э. В. Фрисман, Н. К. Яновская, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., **4**, 560, 1962.
19. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Высокомолек. соед., **7**, 817, 1965.
20. О. Б. Птицын, Усп. физ. н., **69**, 371, 1959.
21. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., **3**, 748, 1961.
22. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., **34**, 1360, 1961.
23. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., **1**, 966, 1959.
24. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., **A9**, 765, 1967.
25. А. Е. Грищенко, Диссертация, 1965.
26. O. Wiener, Abhandl. Sachsisch. ges with Math. phys., **32**, 580, 1912.
27. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., **2**, 75, 1960.

STUDY OF CONCENTRATION DEPENDENCE OF MACROSHAPE BIREFRINGENCE ACCOUNT FOR COMPRESSION OF POLYMER CHAINS

V. P. Budtov

Summary

The theory of concentration dependence of macroshape birefringence taking into account gaussian distribution of density inside the coil and compression of polymer chains has been developed. The theoretical and experimental data are well coincide at concentration $c[\eta]$ from 0 to 20.