

УДК 541.64:539.2

**О СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ В СИСТЕМАХ  
ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ — ОСАДИТЕЛЬ В БЛИЗИ ОБЛАСТИ  
ИХ РАССЛАИВАНИЯ**

*Н. Ф. Бакеев, И. С. Лакоба*

Изучение процессов структурообразования, предшествующих фазовому разделению в растворах полимеров, представляет несомненный интерес, поскольку между характером этих процессов и последующими свойствами конденсированной фазы должна существовать определенная генетическая связь. Известно, что фазовое разделение в жидких смесях обусловлено увеличением частоты и масштабов флуктуаций (которые в случае полимерсодержащих систем нередко отождествляют с ассоциатами макромолекул), происходящим по мере ухудшения термодинамических условий существования гомофазного раствора. Механизм зарождения новой фазы из исходного гомогенного раствора полимера сильно зависит от природы последнего, от количественного и качественного состава раствора; кроме того, специфика макромолекул по отношению к молекулам простых жидкостей позволяет надеяться, что процессы структурообразования с участием макромолекул могут проявляться задолго до пересечения соответствующих бинодальных поверхностей.

В данной работе предпринята попытка изучения особенностей поведения растворов полимеров в смешанных (двухкомпонентных) растворителях при приближении из области гомофазного состояния к границе макрорасслаивания систем. Методами динамического двойного лучепреломления (ДЛП) и капиллярной вискозиметрии исследовано два предельных случая, где в качестве модельных высокомолекулярных соединений были взяты полизобутилен (ПИБ), отличающийся весьма высокой гибкостью цепи главных валентностей, и поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамат (ПБГ), отвечающий в конформации  $\alpha$ -спирали проявлению максимальной цепной жесткости.

**Экспериментальная часть**

ПИБ производства канадской фирмы Polymer Corporation Company марки «Polysar-924» ( $M_n = 139\,000$ ) фракционировали методом последовательного осаждения в системе толуол (T) — метanol при  $20^\circ$  и исходной концентрации полимера  $1,5 \text{ г/дл}$ . Для измерений отбирали вторую высокомолекулярную фракцию,  $M_n$  которой после повторного фракционирования составлял  $9,44 \cdot 10^5$ .

Практически монодисперсный образец ПБГ фирмы Schuchardt с  $M_w = 350\,000$  (по данным светорассеяния) использовали в виде коммерческого препарата.

В целях исключения влияния эффекта формы на измеряемые методом ДЛП в потоке величины компоненты дисперсионной среды были подобраны таким образом, чтобы их показатели преломления  $n$  в условиях эксперимента практически совпадали с  $n$  полимеров. Для ПИБ в качестве пары растворитель — осадитель использовали смеси T и дигидрофталата (ДБФ) ( $n = 1,5$ ), для ПБГ — дихлорэтана (ДХЭ) и циклогексана (ЦГ) ( $n = 1,42$ ).

Границы расслаивания исследуемых растворов при постоянной температуре ( $20^\circ$  для растворов ПБГ и  $25^\circ$  для растворов ПИБ) в зависимости от содержания осадителя определяли путем медленного титрования осадителем с учетом изменения концентрации полимера и регистрировали по появлению едва заметной неисчезаю-

щей муты. Результаты визуальных наблюдений были подтверждены данными турбидиметрического титрования растворов, выполненного на приборе типа PG-21 фирмы Shimadzu. Оказалось, что объемная доля осадителя, по достижении которой наступает расслаивание, в обоих случаях мало зависит (в исследованных интервалах концентраций) от концентрации полимера. В случае системы ПИБ — Т — ДБФ «критические» объемные доли осадителя составили 12,5 об. % при  $c = 2,6 \text{ г/дл}$  и 13,0 об. % при  $c = 0,44 \text{ г/дл}$ , в случае же системы ПБГ — ДХЭ — ЦГ различие критических объемных долей для концентраций, отличающихся на десятичный порядок, составило 2 об. %: при  $c = 0,43 \text{ г/дл}$  57,5 об. % и при  $c = 0,036 \text{ г/дл}$  59,5 об. %.

Измерение характеристик ДЛП  $\Delta\varphi$  (динамооптический эффект) и  $\Phi_m$  (угол гашения) проводили с помощью универсального динамооптиметра Цветкова в режиме внешнего ротора. Вязкость растворов измеряли в малоградиентном вискозиметре типа Уббелоде, в котором исследуемая жидкость была изолирована от атмосферы.

Исследовали поведение растворов каждого из полимеров в зависимости от содержания осадителя при следующих условиях: 1) система ПИБ — Т — ДБФ, 25°, концентрации полимера 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 г/дл; 2) система ПБГ — ДХЭ — ЦГ, 20°, концентрации полимера 0,05 и 0,2 г/дл. Точность термостатирования была не менее 0,1°.

Для некоторых, близких к фазовому разделению состояний была проверена независимость измеряемых величин от способа приближения к данному состоянию. С этой целью измеряли характеристики растворов одного и того же состава, охлажденных и нагретых до температуры опыта. Результаты оказались одинаковыми. Выборочная проверка стационарности показала постоянство измеряемых величин во времени.

Предварительно исследовали динамооптические и вязкостные свойства смесей переменного состава соответствующих низкомолекулярных компонентов, вклад которых в суммарные эффекты учитывали при расчетах. Экспериментальные данные обрабатывали на основе полуэмпирической теории двулучепреломления в потоке, предложенной Петерлином [1, 2].

### Обсуждение результатов

В существующих теориях явления двулучепреломления в потоке установлена связь между величинами  $\Delta n$  и  $\Phi_m$  и удельными оптическими и гидродинамическими свойствами растворенных или взвешенных частиц. Собственная оптическая анизотропия отдельной частицы (разность главных поляризуемостей) определяется параметром  $[n]$  (характеристическое двулучепреломление, постоянная Максвелла).

$$[n] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} (\Delta n / gc[\eta]),$$

где  $c$  — концентрация дисперсной фазы;  $g$  — градиент скорости потока,  $[\eta]$  — характеристическая вязкость.

Для растворов конечных концентраций Петерлин предлагает пользоваться величиной

$$[n]^* = \lim_{g \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta n}{gc\eta_0\eta_{np}} \right),$$

где  $\eta_0$  — вязкость растворителя (дисперсионной среды) и  $\eta_{np}$  — приведенная вязкость.

$\Phi_m$  определяет направление главных осей тензора напряжений в лабораторной системе координат, а величина

$$[\chi/g] = \lim_{g \rightarrow 0} (d\chi/dg) = \lim_{g \rightarrow 0} \frac{d(\pi/4 - \Phi_m)}{dg},$$

где  $\chi$  — характеристический угол гашения, однозначно связана с неким усредненным временем релаксации  $\tau$  системы, учитывающим как релаксацию ориентации, так и запаздывание деформации диспергированных частиц, вызванные напряжением сдвига.

В исследованном диапазоне сравнительно небольших  $g$  для всех без исключения растворов градиентная зависимость динамооптического эффекта обнаруживает линейный ход (рис. 1). Угол ориентации ведет себя более сложным образом — в некоторых случаях (рис. 1,  $\varepsilon$ ) наблюдается

искривление графиков  $\Phi_n(g)$ , что несколько затрудняет экстраполяцию тангенса угла наклона кривых к нулевому градиенту, необходимую для интерпретации данных динамооптических измерений.

На рис. 2 представлены зависимости  $\eta_{изб}$ ,  $\Delta n / g$  и  $[\chi / g]$  от содержания осадителя. Обращает на себя внимание симметричность изменения  $\Delta n / g$  и избыточной вязкости ( $\eta - \eta_0$ ) у каждой исследуемой системы. Этот факт, а также линейность  $\Delta n(g)$  позволяют считать, что рассматриваемые диапазоны градиентов скорости лежат в области ньютонового течения, и в то же время указывают на то, что изменение оптических свойств системы

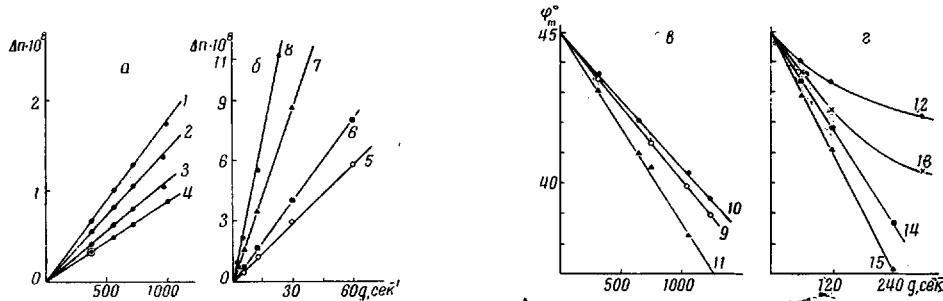


Рис. 1. Зависимость разности главных показателей преломления (а, б) и угла гашения (с, д) от градиента скорости для систем ПИБ — Т — ДБФ (а, в) и ПБГ — ДХЭ — ЦГ (б, г) при содержании осадителя 0(1, 5, 9, 12); 6(2); 12(3); 12,8(4); 20(6); 48(7); 56(8, 15); 8(10); 12(11); 25(13) и 53 об.% (14) и концентрациях полимеров 1 (а); 0,2 (б, г) и 3 г/дл (в)

определяется гидродинамическим взаимодействием макромолекул в растворах.

Величина средней удельной оптической анизотропии  $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$  всех растворов (рис. 3) остается (в пределах ошибки опыта) постоянной вплоть до границы расслаивания. В случае растворов ПИБ, сопоставляя такое поведение эффективной константы Максвелла с падением  $\eta_{изб}$  при добавлении осадителя, можно предположить, что либо длина сегмента макромолекулы не меняется, а меняется лишь локальное распределение сегментов в статистическом клубке с сохранением их среднего по объему беспорядочного расположения за счет хаотической ориентации клубков, либо она уменьшается, но это уменьшение компенсируется (в отношении оптических свойств) ориентированием сегментов внутри клубков или самих клубков друг относительно друга. Заключение авторов работы [3] о возможном разворачивании клубков вблизи границы расслаивания в сходной системе представляется сомнительным. Наконец, падение вязкости может быть вызвано уменьшением гидродинамической протекаемости клубков вследствие ухудшения качества растворителя (без существенного изменения длины сегментов и их среднего распределения), но вклад этого фактора должен быть невелик, так как параметр  $a$  в уравнении Марка — Куна — Хаувинка для ПИБ, растворенного в толуоле, имеет значение 0,56, характерное для почти непротекаемых клубков.

Растворы ПБГ, наряду с постоянством удельной оптической анизотропии, обнаруживают монотонный рост избыточной вязкости по мере добавления осадителя. Возможно, что достаточно непротиворечивым объяснением полученных экспериментальных данных явилось бы допущение о существовании во всей области состава растворов ПБГ изученных концентраций «роев»  $\alpha$ -спиралей — зародышей мезоморфной фазы, обладающих внутренним ориентационным порядком и находящихся в динамическом равновесии с молекулярно-дисперсным раствором. Жидкокристаллическое состояние концентрированных растворов ПБГ следует считать хорошо известным фактом [4], кроме того, показано [5], что его разбавленные растворы даже в хороших растворителях структурированы. Число и раз-

меры роев будут, очевидно, определяться концентрацией полимера и температурой. Снижение концентрации должно уменьшать их объемную долю и способствовать переходу  $\alpha$ -спиралей в молекулярно-дисперсный раствор. Иллюстрацией разрушения роев может служить полученная экспериментально зависимость  $\eta_{\text{пр}}$  от концентрации ПБГ (рис. 4). Ухудшение качества растворителя, аналогичное по своему действию снижению температуры в системе с верхней критической точкой, наоборот, препятствует дроблению

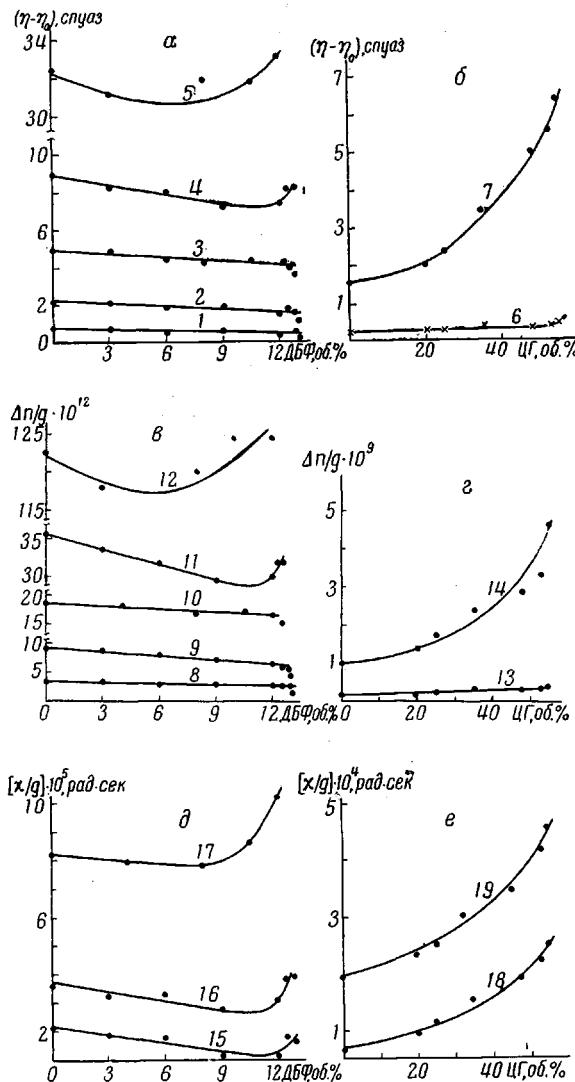


Рис. 2. Зависимость избыточной вязкости растворов (а, б);  $\Delta n / g$  (в, г) и характеристического угла гашения (д, е) от содержания осадителей для систем ПИБ — Т — ДБФ (а, в, д) и ПВГ — ДХЭ — ЦГ (б, г, е) при концентрациях полимеров 0,5 (1, 8); 1 (2, 9); 1,5 (3, 10, 15); 2 (4, 11, 16); 3 (5, 12, 17); 0,05 (6, 13, 18) и 0,2 г/д.л (7, 14, 19)

роев, стабилизирует новые зародыши, возникшие в результате флюктуаций, замедляет процессы симметризации формы роев. Таким образом, с добавлением осадителя растет объемная доля зародышей мезофазы, что обуславливает рост вязкости и характеристического угла ориентации  $[\chi / g]$  (рис. 2, е), но оптическая анизотропия раствора остается неизменной, поскольку направления ориентации главных оптических осей в роях равновероятны.

Следует отметить, что предположение об образовании в молекулярно-дисперсном растворе плотных ассоциатов  $\alpha$ -спиралей, упакованных по типу бок к боку, не проходит, так как подобная ассоциация, оставляя, может быть, среднюю анизотропию системы неизменной, не могла бы сопровождаться значительным ростом вязкости ввиду неизменности объемной доли полимера и уменьшения степени асимметрии ассоциатов по сравнению с исходными стержнеобразными (или персистентными) макромолекулами.

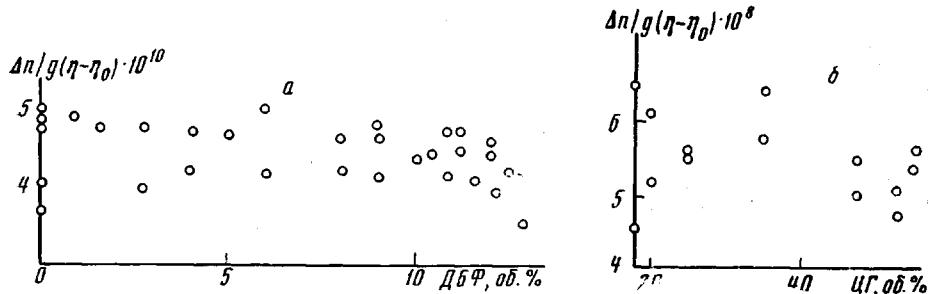


Рис. 3. Зависимость оптической анизотропии растворов от содержания осадителей для систем ПИБ — Т — ДБФ (а) и ПБГ — ДХЭ — ЦГ (б) при всех исследованных концентрациях полимеров

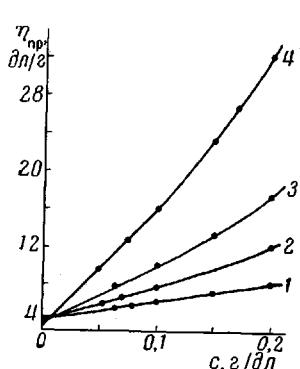


Рис. 4. Зависимость  $\eta_{\text{sp}}$  растворов ПБГ от концентрации при содержании осадителя 0 (1); 25 (2); 35 (3) и 56 об. % (4)

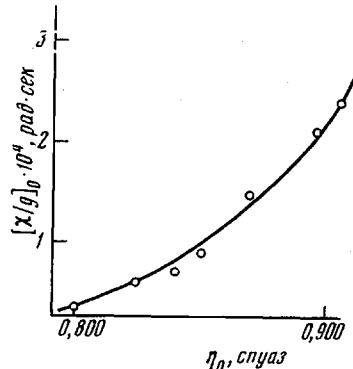


Рис. 5. Зависимость характеристического угла ориентации, экстраполированного к нулевой концентрации ПБГ, от вязкости смешанного растворителя

Если же принять, что спирали, присоединяясь по типу конец к концу, образуют рыхлые ассоциаты, устроенные по образу зигзагообразной цепи, то помимо очевидной непрочности таких структур остается неясной роль осадителя в генезисе и стабилизации концевых связей.

Чтобы понять поведение характеристического угла ориентации растворов ПБГ, можно попытаться интерпретировать экспериментальные данные с помощью модельной теории Серфа [1], которая связывает значения  $[\chi / g]$  гидродинамически невзаимодействующих между собой эллипсоидальных частиц, диспергированных в квазинепрерывной среде, с параметром  $M\eta_0[\eta]$ , где  $M$  — молекулярный вес частицы. Для недеформируемых эллипсоидов вращения теория предсказывает прямую пропорциональность между значениями  $[\chi / g]$  и  $M\eta_0[\eta]$  с угловым коэффициентом  $1/2RTF(p)$ .  $F(p)$  — известная функция соотношения полуосей  $p$  эллипсоида, меняющаяся от 2,5 (сферические частицы) до 0,8 (длинные палочки).

В случае исследованных нами растворов ПБГ графическое построение зависимости величины  $[\chi / g]_0$ , экстраполированной (к сожалению, только

по двум точкам) к нулевой концентрации, от вязкости растворителя  $\eta_{\phi}$  (при постоянной  $[\eta]$ ) показывает, что тангенс угла наклона кривой (рис. 5), равный  $[\eta]M / 2RTF(p)$ , монотонно растет, а о направленности кривой в начале координат говорить не приходится. Объяснить наблюдаемую зависимость можно, в частности, увеличением персистентной длины макромолекул полипептида [6] по мере уменьшения его сродства к смешанному растворителю, но тогда численное значение углового коэффициента возросло бы заведомо меньше чем в три раза, в действительности же оно изменилось более чем в семь раз. Поэтому причину аномального хода кривой следует прежде всего видеть в усиливающемся с добавлением осадителя процессе образования ассоциатов макромолекул, который сопровождается увеличением среднечастичного веса  $M'$ , высшего, нежели  $M_n$ , порядка усреднения. Отметим, что к такому же эффекту привело бы повышение внутренней вязкости (кинетической жесткости) зародившей мезофазы, вызываемое введением осадителя.

Что касается растворов ПИБ, поведение характеристического угла ориентации свидетельствует, по-видимому, о наложении нескольких эффектов. При небольших концентрациях осадителя в связи с изменением характера пространственного распределения сегментов или самих клубков уменьшается гидродинамический объем полимера, но одновременно растет внутренняя вязкость его молекул. Конкуренция этих процессов приводит к незначительному понижению величины  $[\chi/g]$  на начальном участке. Дальнейшее ухудшение сродства макромолекул к растворителю стимулирует их взаимную диффузию и таким образом замораживает возникающую полидисперсность (флуктуационного происхождения) по размерам и форме ассоциатов, что находит отражение в резком росте  $[\chi/g]$  вблизи границы расслаивания. Как видно из рис. 2,  $\delta$ , рост  $[\chi/g]$  по мере приближения к двухфазной области имеет место для умеренных концентраций полимера. В разбавленных растворах с ухудшением качества растворителя макромолекулярные клубки становятся все более компактными, и по достижении бинодальной поверхности возможна их глобуляция [7], чем, вероятно, объясняется падение вязкости в непосредственной близости от границы расслаивания. С другой стороны, не исключено, что экстремумы гидродинамических свойств при концентрациях ПИБ 2,0 и 3,0 г/дл связаны с близостью этих концентраций к критической.

Полученные результаты допускают иную, более формальную, и поэтому, может быть, более верную интерпретацию. С приближением к условиям фазового разделения трехкомпонентного раствора растет средний радиус корреляции флуктуаций, достигая максимальных значений в окрестности критической области, т. е. развивается пространственно-временная согласованность молекулярного движения. При этом уменьшаются коэффициенты диффузии, и, следовательно, возрастают времена релаксации флуктуаций — отсюда повышение  $[\chi/g]$  и вязкости; однако средние размеры и характер распределения кинетических единиц, ответственных за удельную оптическую анизотропию системы, не меняются. Различие в скелетной жесткости цепных молекул ПИБ и ПБГ приводит к тому, что структурообразование в растворах гибкоцепного ПИБ, разыгрывающееся в непосредственной близости к границе расслаивания, обусловлено развитием флуктуаций концентрации и плотности, тогда как в случае растворов ПБГ существенная роль принадлежит и флуктуациям ориентации, чем, вероятно, объясняется более ранняя и постепенная подготовка этих систем к расслаиванию.

Экспериментальный материал свидетельствует о различии процессов структурообразования в трехкомпонентных растворах полимеров на стадии предкритических флуктуаций для разных молекулярных моделей. Заметим, однако, что предложенное объяснение наблюдаемого гидродинамического и оптического поведения изученных систем является предварительным и, безусловно, не носит строгого характера.

В заключение нам хотелось бы выразить искреннюю благодарность В. А. Кабанову, принимавшему участие в обсуждении результатов работы, и И. Сунди за помощь в проведении эксперимента.

### Выводы

1. Методами измерения двулучепреломления в потоке и вязкости изучено поведение растворов полиизобутилена и поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата в зависимости от содержания осадителя вплоть до границы расслаивания.
2. Установлено постоянство собственной оптической анизотропии дисперсной фазы при варьировании состава растворителя. Отмечен рост характеристического угла ориентации и в некоторых случаях вязкости вблизи области расслаивания.
3. На основании представлений о флуктуационной природе структурообразования предложено качественное объяснение наблюдаемых явлений, учитывающее различие свойств молекулярных моделей исследуемых полимеров.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
22 IV 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
3. А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомолек. соед., 6, 1901, 1964.
4. И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, изд-во «Наука», 1966.
5. C. Jacob, H. Elias, Makromolek. Chem., 74, 55, 1964.
6. P. Doty, J. Bradbury, A. Holtzer, J. Amer. Chem. Soc., 78, 947, 1956.
7. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Наука», 1970.

---

### STRUCTURE FORMATION IN THE SYSTEMS POLYMER — SOLVENT — PRECIPITATOR IN THE VICINITY OF THE REGION OF THEIR SEPARATION INTO LAYERS

N. F. Bakeev, I. S. Lakoba

#### Summary

The dynamo-optical and viscous behavior of polymer solutions in mixed solvents has been studied. Polyisobutylene and poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate, modeling the limiting cases of chain flexibility have been chosen as high-molecular polymers. Intensive structure formation has been found to take place in the vicinity of the region of separation of solutions into layers. It is suggested that the arising associates are of a fluctuation nature. An attempt has been made to explain the dissimilar behavior of the phenomena observed by different association nature depending on the modeling properties of macromolecules.

---