

УДК 541.64:535:532.77:547.592.12

КРИТИЧЕСКАЯ ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРОВ
ПОЛИ- α -МЕТИЛСТИРОЛА В ЦИКЛОГЕКСАНЕ

*Л. А. Волкова, Н. А. Андреева, А. Ф. Подольский,
А. А. Таран, В. Е. Эскин*

Исследована критическая опалесценция растворов поли- α -метилстиrolа в циклогексане в интервале молекулярных масс $M_w=0,11 \cdot 10^6 - 3,3 \cdot 10^6$ методами рассеяния видимого света и рентгеновского излучения. Определены средние радиусы действия межмолекулярных сил l , размеры $(R_k^2)^{1/2}$ полимерных клубков вблизи критической температуры T_k и энергии когезии полимера. Для образцов с $M_w=0,14 \cdot 10^6$ и $0,17 \cdot 10^6$ построены составные графики $I_\theta^{-1}=f(s/\lambda)^2$ для опалесценции видимого света и рентгеновых лучей.

Изучение критической опалесценции растворов полимеров позволяет получить ценную информацию о характере межмолекулярного взаимодействия, радиусах действия межмолекулярных сил и размерах полимерных клубков в предкритической области. Этому вопросу посвящен ряд работ [1–15], большинство из которых выполнено методом рассеяния видимого света. Теория критической опалесценции однокомпонентной системы была развита Оринштейном и Зернике [16–18]. Дебай развил теорию критической опалесценции для бинарных жидкких низкомолекулярных смесей [19, 20] и показал, что асимметрия рассеяния связана с локальными градиентами флуктуаций концентрации. Дебай распространил эту теорию также на растворы полимеров [21]. Экспериментальные данные, полученные для полимеров, в основном согласуются с теорией Дебая, однако имеется и ряд отклонений, которые подробно рассмотрены в [22]. Для выяснения вопроса о том, чем вызваны отклонения, существенно иметь кривую интенсивности рассеяния в широком интервале значений s/λ ($s=2 \sin \theta/2$, θ – угол рассеяния, λ – длина волны). Это может быть достигнуто путем исследования диффузного рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами. Для смесей низкомолекулярных жидкостей такие исследования проведены в работах [23–25], однако для полимеров единственная система, исследованная методами рассеяния видимого и рентгеновского излучения в предкритической области, – ПС в циклогексане [13, 14].

Цель данной работы – изучение критической опалесценции ряда образцов поли- α -метилстиrolа (П- α -МС) в циклогексане с помощью свето-рассеяния и рентгеновского диффузного рассеяния.

Поли- α -метилстиrol получали анионной полимеризацией в растворе ТГФ при -78° . В качестве катализаторов использовали нафталиннатрий и динатрийтетрамер α -метилстиrolа (живой полимер). Методика проведения эксперимента по полимеризации α -МС изложена в [26, 27]. Содержание изо-, синдио- и гетеротриад, определенное методом ЯМР, составляло: $x_i=10-13\%$, $x_s=39-44\%$, $x_h=46-49\%$ * соответственно. В данной работе исследовали образцы с $M_w=0,11 \cdot 10^6 - 3,3 \cdot 10^6$ (M_w определена по светорассеянию растворов П- α -МС в бензоле при 25° с помощью

* Авторы благодарят А. И. Кольцова и В. М. Денисова за получение спектров ЯМР образцов П- α -МС.

фотоэлектрического прибора ФПС-2 с использованием методики двойной экстраполяции). Инкремент показателя преломления dn/dc растворов в бензole составлял 0,128 и в циклогексане 0,194 для $\lambda=546 \text{ нм}$. Были измерены также характеристические вязкости соответствующих образцов в бензоле при 25° и рассчитаны M_n по формуле: $[\eta]=2,38 \cdot 10^{-4} M^{0.65}$ [28]. Полученные значения хорошо согласуются с данными светорассеяния (таблица). Отношение M_w/M_n для исследованных образцов составляло 1,04–1,12.

Результаты измерений критической опалесценции растворов поли- α -метилстирола в циклогексане

Образец, №	$[\eta]_{25^\circ}$ в бензо- ле, $\text{дл}^{-1/2}$	$M_n \cdot 10^{-6}$ в бензо- ле, 25°	$M_w \cdot 10^{-6}$	$c_K, \text{вес. \%}$	$T_K, {}^\circ\text{C}$	$l, \text{\AA}$		$(\overline{R_K^2})^{1/2}, \text{\AA}$		$(\overline{R_0^2})^{1/2}, \text{\AA}$		$\left(\frac{\overline{R_K^2}}{\overline{R_0^2}}\right)^{1/2}$	
						св	р	св	р	св	р		
1	0,44	0,106	0,11	12,5	16,8	—	33	—	91	—	—	—	—
2	0,52	0,135	0,14	8,4	17,7	36	33	—	84	—	—	—	—
3	0,56	0,154	0,17	8,5	17,5	43	45	—	106	—	—	—	—
4	1,45	0,66	0,67	6,1	22,1	54	—	—	—	240	—	—	—
5	2,54	1,57	1,3	3,6	27,0	60	—	160	—	340	—	0,47	—
6	3,88	3,02	3,3	3,2	27,5	69	—	175	—	450	—	0,39	—

Интенсивность рассеяния света в предкритической области I_ϕ измеряли в интервале углов 30 – 150° ($\lambda=546 \text{ нм}$ в вакууме, $(s/\lambda)^2=2 \cdot 10^{-8}$ – $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ \AA}^{-2}$, $\vartheta=2\sin \frac{\theta}{2}$) на фотоэлектрическом нефелометре ФПС-2. Измерительной ячейкой служила стеклянная пробирка с внутренним диаметром 15 мм , укрепленная вертикально в термостатируемой стеклянной кювете, заполненной толуолом. Температуру поддерживали и контролировали с точностью $\pm 0,03^\circ$.

Для чистого бензола в этих условиях зависимости интенсивности рассеяния от угла ϑ (в вертикально поляризованном свете) не наблюдали. Растворы перед измерением фильтровали через стеклянный фильтр 4.

Измерение рассеяния рентгеновых лучей проводили для трех низкомолекулярных образцов на установке ДРОН-1 с фотоэлектрической регистрацией при помощи сцинтилляционного счетчика СРС-1 и счетного устройства ССД. Использовали CuK_α -излучение ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), фильтрованное Ni в сочетании с амплитудным дискриминатором. В качестве коллимационной системы служила камера Кратки [29] с коллимационной и приемной щелями шириной 30 и 70 $\mu\text{м}$ соответственно.

Приведение результатов к точечной коллимации производили на машине БЭСМ-6 по программе, разработанной в работе [30].

Кривые интенсивности рассеяния получали в интервале углов рассеяния $3,2$ – 32° ($(s/\lambda)^2=3,6 \cdot 10^{-7}$ – $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$). Исследуемый раствор заливали в плоско-параллельную латунную кювету толщиной 2,8 мм со слюдяными окнами, помещенную в термостатирующее устройство с точностью стабилизации температуры $\pm 0,03^\circ$. Интенсивность рассеяния I_ϕ получали вычитанием интенсивности рассеяния растворителя из интенсивности рассеяния раствора при соответствующем угле. Статистическая ошибка счета импульсов не превышала $0,5$ – 1% .

Полный интервал $(s/\lambda)^2$, включая рассеяние видимого света и рентгеновского излучения, охватывает значения от $2 \cdot 10^{-8}$ до $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$.

Критическую концентрацию раствора определяли по максимуму графика зависимости асимметрии светорассеяния $Z=I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$ от концентрации c [2] при температуре на несколько десятых долей градуса выше температуры высыпания, определенной по помутнению раствора (рис. 1). Зависимость I/c_K от $M_w^{1/2}$ в соответствии с теорией была линейной (рис. 2).

Для растворов критической концентрации c_K измеряли зависимость интенсивности рассеяния света и рентгеновых лучей I_ϕ от ϑ при нескольких температурах, близких к критической T_K .

Для растворов полимеров в соответствии с теорией Дебая [2, 21] имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{I_\phi} = & \frac{T_K}{CT} \left[\frac{\Delta T}{T_K} + \left(\frac{8\pi^2 l^2}{3\lambda^2} + \frac{\Delta T}{T_K} \frac{16\pi^2}{3} \frac{\overline{R_K^2}}{\lambda^2} \right) \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \right] = \\ & = A + B \sin^2 \frac{\vartheta}{2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность рассеяния под углом ϑ , T_k — критическая температура в абсолютных единицах, T — температура измерения, $\Delta T = T - T_k$, λ — длина волны в данной среде (растворителе), R_k^2 — средний квадрат радиуса инерции полимерного клубка, C — постоянная, A и B — начальная ордината и наклон прямой $I_0^{-1} = f(\sin^2 \vartheta/2)$. Величина l^2 имеет смысл среднего квадрата радиуса действия межмолекулярных сил в смеси

$$l_{ij}^2 = \frac{\int \epsilon_{ij}(r) r^2 dv}{W_{ij}} \quad (2)$$

$$W_{ij} = \int \epsilon_{ij}(r) dv, \quad (3)$$

где $\epsilon_{ij}(r)$ — три различных потенциала парного взаимодействия компонентов смеси, а интегрирование в уравнении (3) производится от точки взаимодействия двух молекул до бесконечности.

Согласно выражению (1), I_0^{-1} является линейной функцией $\sin \vartheta/2$, однако, как показал Дебай [20], это справедливо лишь для малых s/λ ,

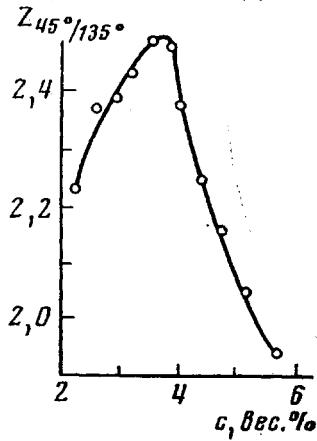


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость асимметрии опалесценции $Z = I_{45^\circ}/I_{135^\circ}$ от концентрации c для образца 5

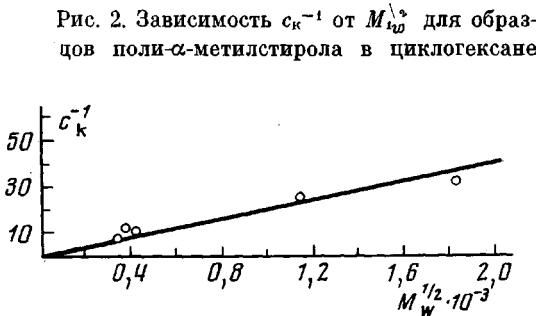


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость c_k^{-1} от $M_w^{1/2}$ для образцов поли- α -метилстиrola в циклогексане

если же s/λ достаточно велико, то линейная зависимость не имеет места. Изучение формы зависимости $I_0^{-1} = f(s/\lambda)^2$ может в принципе содержать информацию о характере межмолекулярного потенциала $\epsilon_{ij}(r)$. С целью ее получения применяют рентгеновское излучение, значительно расширяющее интервал значений s/λ .

Для всех исследованных образцов были построены графики зависимости I_0^{-1} от $\sin^2 \vartheta/2$ при различных температурах. Для рассеяния видимого света эти графики были, как правило, линейны во всем интервале углов рассеяния при температурах, близких к T_k . По мере удаления температуры измерений от T_k наблюдали отклонения от прямолинейной зависимости $I_0^{-1} = f(\sin^2 \vartheta/2)$: изгиб вверх при больших ($140-150^\circ$) и (или) изгиб вниз при малых ($30-50^\circ$) углах рассеяния (рис. 3), что отмечалось и ранее [22].

Графики зависимости I_0^{-1} от $\sin^2 \vartheta/2$ для рентгеновского рассеяния были прямолинейны при малых углах (до значений $(s/\lambda)^2 \sim (4-9) \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). При увеличении угла наблюдался изгиб вниз для образцов 1 и 2 и отклонение вверх для образца 3. Для образцов 2 и 3 были построены составные графики $I_0^{-1} = f(s/\lambda)^2$ для рассеянного видимого (св) и рентгеновского (р) излучений. С этой целью прямолинейные участки графиков зависимости I_0^{-1} от $(s/\lambda)^2$ для рентгеновского и видимого света экстраполировали к $(s/\lambda)^2 = 0$ и находили отсекаемые отрезки $A_{\text{св}}$ и A_p . Так как молекулярные параметры, определяемые критической опалесценцией, не зависят от вида излучения, то отсекаемые отрезки должны совпадать с

точностью до постоянного множителя K , т. е. $A_{\text{св}} = A_p K$. Все значения I_ϕ^{-1} умножали на K и строили общие графики, имевшие вид, представленный на рис. 4. Аналогичную процедуру использовали в работе [24]. Из рис. 4 видно, что в области малых $(s/\lambda)^2$ зависимость $I_{\theta_p}^{-1} = f(s/\lambda)^2$ является продолжением линейных участков $I_{\theta_{\text{св}}}^{-1} = f(s/\lambda)^2$. В связи с этим не вполне ясны причины отклонения вверх $I_{\theta_{\text{св}}}^{-1}$ при больших углах рассеяния света. При $(s/\lambda)^2 \sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ и выше, как уже указывалось, наблюдаются отклонения от прямолинейной зависимости $I_{\theta_p}^{-1} = f(s/\lambda)^2$, которые могут

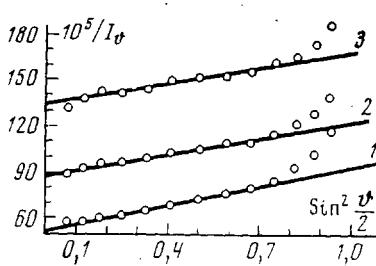


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость I_ϕ^{-1} от $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ для образца 2 при $18,55$ (1), $19,55$ (2) и $20,4^\circ$ (3)

Рис. 4. Зависимость $I_\phi^{-1} = f(s/\lambda)^2$ для видимого и рентгеновского излучения для образца 3 при $18,6$ (1) и $19,1^\circ$ (2)

Рис. 5. Зависимость A/B от T для образцов 2 (1) и 5 (2)

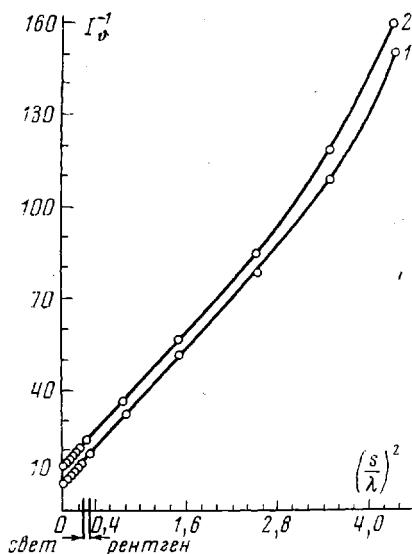


Рис. 4

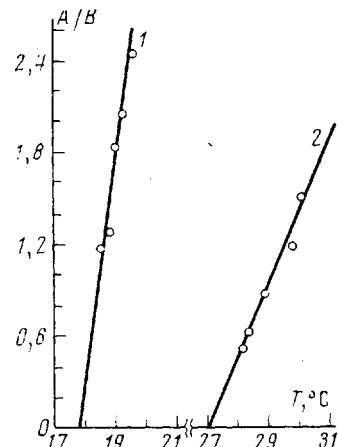


Рис. 5

быть связаны с приближенным характером соотношения (1). Добавим с сотр. [23] была сделана попытка использовать отклонение зависимости $I_\phi^{-1} = f(s/\lambda)^2$ от прямой для расчета межмолекулярного потенциала $\varepsilon_{ij}(r)$. В качестве модельной принимали однокомпонентную систему из сферических молекул с лондоновским потенциалом взаимодействия $\varepsilon = \varepsilon (d/r)^6$. Оказалось, что лишь начальная касательная к расчетной кривой дает значение l , согласующееся с измеренным. В работе [14] отклонение зависимости $I_\phi^{-1} = f(s/\lambda)^2$ от прямой для растворов ПС в циклогексане при $(s/\lambda)^2 \sim 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ объясняли рассеянием на флуктуациях плотности. Однако по мнению авторов работ [14, 24] прямая трансформация данных интенсивности для получения межмолекулярных потенциалов в случае двухкомпонентной системы не представляется надежной.

Для прямолинейного участка зависимости $I_{\phi}^{-1}=f(\sin^2 \theta/2)$ были определены коэффициенты A и B соотношения (1). Критическую температуру растворов T_k находили графической экстраполяцией зависимости A/B от T к $A/B=0$, согласно соотношению $A/B=\text{const}(T-T_k)$ (рис. 5). Для определения l^2 и $\overline{R_k^2}$ строили зависимость $B/A\Delta T$ от $\Delta T=T-T_k$ в соответствии с формулой, вытекающей из выражения (1)

$$S = \left(\frac{B}{A} \right) \Delta T = \frac{8\pi^2 l^2}{3\lambda^2} T_k + \frac{16\pi^2}{3} \frac{\overline{R_k^2}}{\lambda^2} \Delta T = S_0 + \Delta S, \quad (4)$$

где S_0 — начальная ордината, $\Delta S=S-S_0$, $\Delta S/\Delta T$ — наклон графика $S=f(\Delta T)$.

Из уравнения (4) следует, что

$$l^2 = \frac{3\lambda^2}{8\pi^2} \frac{S_0}{T_k} \quad (5)$$

$$\overline{R_k^2} = \frac{3\lambda^2}{16\pi^2} \frac{\Delta S}{\Delta T} \quad (6)$$

Пример зависимости $S=f(\Delta T)$ представлен на рис. 6; полученные значения T_k , l и $(\overline{R_k^2})^{1/2}$ приведены в таблице, из которой видно, что эти зна-

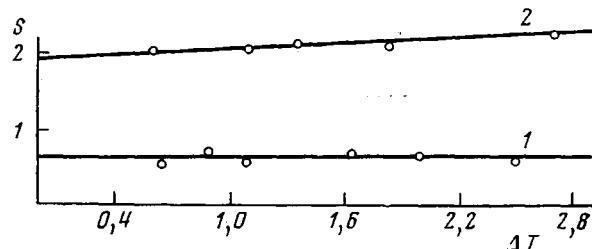


Рис. 6. Зависимость $S = \frac{B}{A} \Delta T$ от ΔT для образцов 2(1) и 5 (2)

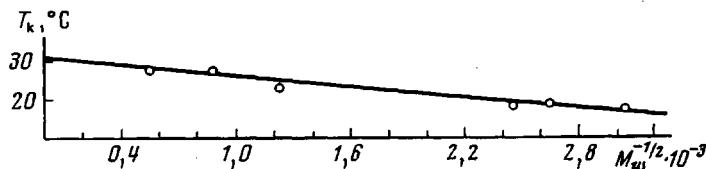


Рис. 7. Зависимость T_k от $M_w^{-1/2}$ для образцов П- α -МС в циклогексане

чения, определенные из светорассеяния и малоуглового рентгеновского рассеяния, достаточно хорошо согласуются. На рис. 7 представлена зависимость T_k от $M_w^{-1/2}$. Экстраполяцией к $M_w^{-1/2}=0$ можно получить θ -температуру [31], которая для П- α -МС в циклогексане оказалась равной 31° (в работе [32] для близкого по содержанию изо-, синдио- гетеротриад П- α -МС приводится θ -температура 37°).

Представляет интерес рассмотреть зависимость l от молекулярной массы полимера.

Согласно теории Дебая [2, 21], l^2 можно представить в виде

$$l^2 = \frac{\delta_{11} l_{11}^2}{\delta_{11} + \delta_{22} - 2\delta_{12}} + \frac{2(\delta_{22} - \delta_{12})}{\delta_{11} + \delta_{22} - 2\delta_{12}} \overline{R_k^2}, \quad (7)$$

где $\delta_{ij} = W_{ij}/\omega_i \omega_j$ — соответствующая плотность энергии когезии. Поскольку первое слагаемое в выражении (7) значительно меньше второго, величина l^2 должна быть пропорциональна M_w , если выполняется соотношение $\bar{R}_k^2 \sim M_w$, справедливое для гауссовых клубков.

Зависимость l^2 от M_w представлена на рис. 8, из которого видно, что $l^2 \sim M_w$ только до значений $M_w \approx 2 \cdot 10^5$, а затем наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости. Аналогичные результаты получены для полибутил- и полинафтилметакрилата [33], а также для ПС в циклогексане [2]. Изгиб на рис. 8 означает, что размеры высокомолекулярных клубков вблизи T_k растут медленнее, чем $\sim M^{1/2}$.

Из формулы (7) следует, что величина l зависит как от средних размеров полимерных клубков \bar{R}_k^2 , так и от сочетания плотностей энергии когезии δ_{12} , δ_{22} и δ_{11} , относящихся к межмолекулярным взаимодействиям полимер — растворитель, полимер — полимер и растворитель — растворитель соответственно.

Сжатый обзор методов определения плотности энергии когезии полимеров содержится в [32].

Пользуясь процедурой, предложенной в работах [11, 33], мы оценили по данным критической опалесценции растворов П- α -МС в циклогексане энергию когезии этого полимера, получив величину 4,1 ккал/моль, весьма близкую к значению 4,4 ккал/моль, полученному тем же методом для ПС [2, 5]. Обе последние величины, однако, меньше энергии когезии П- α -МС и ПС, определяемых другими методами [34, 35].

В таблице дано отношение $(\bar{R}_k^2/\bar{R}_0^2)^{1/2}$ средних размеров клубков вблизи T_k к их невозмущенным размерам для высокомолекулярных образцов. $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ измерен методом светорассеяния по обычной процедуре двойной экстраполяции [32]. Это отношение $\sim 0,4$, что свидетельствует о сильном поджатии полимерных клубков в предкритической области и переходе их в состояние, близкое к глобулизации. Аналогичные результаты были получены ранее для других полимеров [2, 5, 9–12].

Таким образом, изучение критической опалесценции растворов П- α -МС в циклогексане по рассеянию видимого и рентгеновского излучения показало, что в широкой области значений фактора $(s/\lambda)^2$ (вплоть до $4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) это явление в своих основных чертах согласуется с теорией Дебая. Полимерные клубки П- α -МС в критической области поджаты до $\approx 0,4$ своих невозмущенных размеров.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, H. Coll, D. Woermann, J. Chem. Phys., 32, 939, 1960.
2. P. Debye, H. Coll, D. Woermann, J. Chem. Phys., 33, 1746, 1960.
3. B. C. Сказка, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 2, 627, 1960.
4. В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 2, 1049, 1960.
5. P. Debye, D. Woermann, B. Chu, J. Chem. Phys., 36, 851, 1803, 1962.
6. D. McIntyre, A. Winis, M. S. Green, J. Chem. Phys., 37, 3019, 1962.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, В. С. Сказка, Укр. физич. ж., 7, 923, 1962.
8. В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 5, 440, 1963.
9. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 7, 1241, 1965.
10. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 7, 1359, 1965.
11. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Докл. АН СССР, 165, 623, 1965.
12. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 1045, 1966.

13. *B. Chu*, *J. Chem. Phys.*, **42**, 426, 1965.
 14. *P. Debye, J. Bashaw, B. Chu, D. M. Tau Creti*, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4302, 1966.
 15. *W. Borchard*, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **76**, 224, 1972.
 16. *F. Zernicke*, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **17**, 793, 1916.
 17. *L. S. Ornstein, F. Zernicke*, *Z. Phys.*, **19**, 134, 1918.
 18. *L. S. Ornstein, F. Zernicke*, *Z. Phys.*, **27**, 761, 1926.
 19. *P. Debye*, Conference on Non-Crystalline Solids, ed. by V. D. Frechette, N. Y., 1960.
 20. *P. Debye*, In Electromagnetic Scattering, ed. by M. Keller, N. Y., 1963.
 21. *P. Debye*, *J. Chem. Phys.*, **31**, 680, 1959.
 22. *A. E. Нестлеров*, Диссертация, 1965.
 23. *P. Debye, D. Caulfield, J. Bashaw*, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3051, 1964.
 24. *B. Chu*, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2293, 1965.
 25. *B. Chu, M. Pallesen, W. Kao, D. Andrews, P. Schmidt*, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2950, 1965.
 26. *А. Ф. Подольский, Э. П. Скворцов, А. А. Коротков*, Высокомолек. соед., **A11**, 266, 1969.
 27. *A. F. Podolsky, A. A. Taran*, *J. Polymer Sci.*, **12**, A-1, 2187, 1974.
 28. *B. Е. Эскин, Т. Н. Некрасова, У. Жураев, А. Ф. Подольский*, Высокомолек. соед., **A19**, 525, 1977.
 29. *O. Kratky, Z. Skala*, *Z. Elektrochem.*, **62**, 73, 1958.
 30. *Е. А. Федоров*, Кристаллография, **13**, 763, 1968.
 31. *P. J. Flory*, Principles of the Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
 32. *J. M. G. Cowie, S. Bywater*, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 499, 1968.
 33. *V. E. Eskin, A. E. Nesterov*, *J. Polymer Sci.*, **C 16**, 1619, 1967.
 34. *В. Е. Эскин*, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973, стр. 287.
 35. *В. Е. Эскин, У. Жураев, Т. Н. Некрасова*, Высокомолек. соед., **A18**, 2529, 1976.
-