

УДК 541.64:539.2

**БЛИЖНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК
В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ**

Дадиванян А. К., Агранова С. А.

Исследованы динамическое двойное лучепреломление и вязкость растворов поливинилацетата в смешанных растворителях бензол — циклогексанол, бензол — тетрахлорметан, толуол — тетрахлорметан, хлорбензол — тетрахлорметан. Полученные данные позволяют заключить, что зависимость степени ориентации молекул анизотропного растворителя относительно полимерных цепей от состава растворителя незначительна. Предложен метод исследования избирательной абсорбции макромолекулами молекул смешанного растворителя по изучению оптической анизотропии макромолекул в бинарной смеси растворителей.

Для объяснения оптических свойств растворов и гелей полимеров [1—4] была выдвинута гипотеза о существовании в них ближнего ориентационного порядка — корреляции ориентаций полимерных цепей и молекул растворителя [5—7], которая позволила объяснить также аномальное поведение некоторых электрических и термодинамических свойств макромолекулярных систем [8—10]. Эта гипотеза была доказана исследованиями растворов и гелей полимеров методами линейного ИК-дихроизма, динамического двойного лучепреломления и фотоупругости [5—7, 11]. Изучение фотоупругости набухших полимеров позволило также заключить, что относительно полимерных цепей ориентируются только молекулы растворителя, заполняющие первый монослой вокруг них [12].

Исследования оптической анизотропии макромолекул с длинными боковыми группами показали, что молекулы растворителя могут ориентироваться не только относительно главной цепи валентностей макромолекул, но и боковых групп [13]. До последнего времени исследования ближнего ориентационного порядка ограничивались бинарными системами. В то же время представляет интерес изучение корреляции ориентаций в системах со смешанными растворителями, которое позволит судить о влиянии среды на ориентацию молекул растворителя относительно макромолекул и об избирательности сорбции макромолекулами компонент смешанного растворителя. Следует отметить, что хотя избирательная сорбция макромолекулами компонент смешанного растворителя и исследовалась рядом методов [14—17], методы динамического двойного лучепреломления или фотопреломления при этом не использовались.

Нами проведено исследование оптической анизотропии ПВА в смешанных растворителях бензол — циклогексанол, бензол — тетрахлорметан, толуол — тетрахлорметан и хлорбензол — тетрахлорметан. Отметим, что измеряемая оптическая анизотропия ПВА в одной из чистых компонент этих смешанных растворителей положительна, а в другой отрицательна. Это позволяет при одинаковой относительной ошибке измерения определять отклонения от линейности зависимости оптической анизотропии от состава смеси точнее, чем в случаях, когда оптическая анизотропия в чистых компонентах имеет один и тот же знак. Кроме того, разность показателей преломления полимера и растворителя в этих системах меньше

0,05, что позволяет пренебречь эффектом формы и определить собственную анизотропию макромолекул непосредственно из опытных данных.

Были использованы образцы ПВА, полученные полимеризацией в растворе. При исследованиях оптической анизотропии использовали нефракционированный образец, а при измерениях характеристической вязкости — фракцию полимера, полученную при фракционировании полимера в системе ацетон — вода. Молекулярные массы образцов, определенные по характеристической вязкости ПВА в ацетоне при помощи соотношения [18]

$$[\eta] = 3,20 \cdot 10^{-4} M^{0,62}, \quad (1)$$

оказались равными $2 \cdot 10^5$ и $4 \cdot 10^5$ соответственно.

Сегментную оптическую анизотропию $\alpha_1 - \alpha_2$ макромолекул определяли из измерений динамического двойного лучепреломления и вязкости по соотношению [19]

$$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45n_s kT} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (2)$$

где Δn — величина двойного лучепреломления раствора при градиенте скорости g ; η и η_0 — вязкости раствора и растворителя соответственно; n_s — показатель преломления растворителя; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

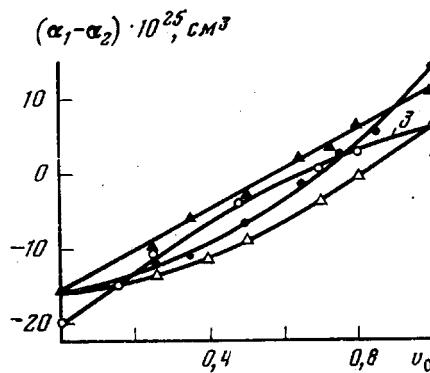


Рис. 1

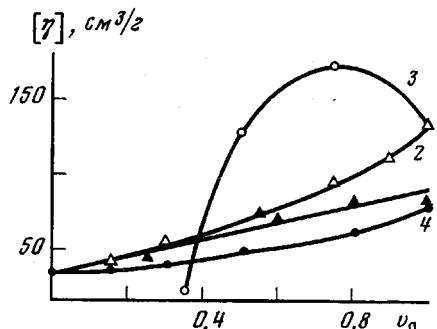


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость измеряемой оптической анизотропии сегмента ПВА от объемной доли анизотропного растворителя в смесях толуол — тетрахлорметан (1), бензол — тетрахлорметан (2), бензол — циклогексанол (3) и хлорбензол — тетрахлорметан (4)

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости поливинилацетата от объемной доли анизотропного растворителя в смесях толуол — тетрахлорметан (1), бензол — тетрахлорметан (2), бензол — циклогексанол (3) и хлорбензол — тетрахлорметан (4)

Двойное лучепреломление в потоке исследовали на установке, описание которой приведено в работе [20], вязкость измеряли в вискозиметре типа Уббелоде. Измерения проводили при температуре 25°, за исключением системы ПВА — циклогексанол, которую исследовали при 75°, так как ниже этой температуры система расслаивалась.

Зависимости оптической анизотропии ПВА от состава растворителя приведены на рис. 1. В смешанных растворителях молекулы одной из компонент (бензола, толуола, хлорбензола) являются оптически анизотропными, а другой — изотропными (тетрахлорметана) или малоанизотропными (циклогексанола). Как видно из рис. 1, величина оптической анизотропии ПВА в системе тетрахлорметан — толуол растет пропорционально объемной доле v_a анизотропного растворителя, в то время как в других системах эта зависимость отклоняется от линейной.

Полученные нами данные можно объяснить с помощью представлений о ближнем ориентационном порядке и его влиянии на оптическую анизотропию, согласно которым экспериментально определяемая анизотропия оптической поляризуемости сегмента должна быть суммой двух членов [5]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = (\alpha_1 - \alpha_2)_0 + (\alpha_1 - \alpha_2)_s, \quad (3)$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ — истинная собственная анизотропия сегмента, значение которой можно получить при использовании изотропных растворителей; $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ — разность поляризумостей, вносимая молекулами растворителя, ориентированными относительно полимерной цепи.

В предположении, что молекула растворителя характеризуется аксиально симметричным эллипсоидом поляризумости, для величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ было получено выражение [5, 6]

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_s = \frac{3z}{2} (\beta_1 - \beta_2) \left(\overline{\cos^2 \theta} - \frac{1}{3} \right), \quad (4)$$

где β_1 и β_2 — главные значения поляризумости молекулы растворителя; z — число молекул растворителя, ориентированных относительно сегмента; θ — угол между направлением сегмента и осью симметрии молекулы растворителя.

Как отмечалось выше, исследования концентрационной зависимости оптической анизотропии макромолекул показали, что относительно полимерных цепей могут ориентироваться и, следовательно, влиять на измеряемое значение оптической анизотропии только молекулы растворителя, находящиеся в первом монослое, окружающем полимерные цепи [12]. Сведения о локальной концентрации компонент смешанного растворителя в макромолекулярном клубке можно получить из исследования зависимости характеристической вязкости полимера от состава растворителя [14]. Как видно из рис. 2, величина характеристической вязкости ПВА изменяется прямо пропорционально объемной доле толуола, что свидетельствует об отсутствии избирательной сорбции в системе ПВА — тетрахлорметан — толуол [14].

Это означает, что в этой системе концентрация анизотропного растворителя в макромолекулярном клубке, а в частности и в первом монослое, окружающем полимерную цепь, равна его концентрации в растворе в целом. Следовательно, при изменении состава растворителя число молекул толуола, которые ориентируются относительно сегмента z , должно меняться пропорционально объемной доле толуола. При отсутствии зависимости величины $\overline{\cos^2 \theta}$ от состава растворителя это должно привести к прямо пропорциональной зависимости величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$, а следовательно, и измеряемой оптической анизотропии от объемной доли толуола, что и наблюдается в эксперименте. Таким образом, полученные нами данные позволяют заключить, что степень ориентации молекул толуола относительно макромолекул ПВА не зависит от того, какие молекулы растворителя их окружают.

Зависимости характеристической вязкости ПВА от объемной доли анизотропного растворителя в случае других систем, как видно из рис. 2, отклоняются от прямолинейной. При этом в системе бензол — циклогексанол вид зависимости свидетельствует об избирательной сорбции макромолекулами бензола. В результате этого в макромолекулярном клубке, а следовательно, и в первом монослое концентрация бензола оказывается больше, чем в растворе в целом, и величины z оказываются больше, чем это следует из прямо пропорциональной зависимости. Поэтому величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ также оказываются выше, чем следует из линейной зависимости, и кривая, описывающая зависимость оптической анизотропии ПВА от объемной доли анизотропного растворителя бензола, проходит выше прямой, соединяющей ее значения в чистых компонентах. В случае же систем тетрахлорметан — бензол и тетрахлорметан — хлорбензол в первом монослое оказывается выше концентрация тетрахлорметана. Концентрация же бензола и хлорбензола, а следовательно, и величины z оказываются меньше, чем следует из линейной зависимости. Поэтому в этих системах кривая, описывающая зависимость оптической анизотропии ПВА от объемной

доли анизотропного растворителя, проходит ниже прямой, соединяющей ее значения в изотропном и анизотропном растворителях.

Таким образом, полученные нами данные позволяют заключить, что при отсутствии избирательной сорбции величина избыточной анизотропии, обусловленной близким ориентационным порядком, растет пропорционально объемной доле анизотропного растворителя, при этом степень ориентации анизотропных молекул относительно полимерных цепей не зависит от состава растворителя. В случае, когда имеет место избирательная сорбция, зависимость избыточной анизотропии от объемной доли анизотропного растворителя отклоняется от линейной. Это означает, что изучение оптической анизотропии макромолекул в смесях изотропного и анизотропного растворителей может быть использовано как метод исследования избирательной сорбции растворителя макромолекулами.

Следует отметить, что предложенный нами метод может быть применен также при исследовании избирательной сорбции низкомолекулярными полимерами и олигомерами, когда методы светорассеяния и вязкости не могут быть использованы. Кроме того, этот метод позволяет изучить системы с близкими показателями преломления компонент, которые невозможно исследовать методом светорассеяния.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
25 V 1979

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, В. Я. Андрейченко, Высокомолек. соед., 4, 1559, 1962.
2. Э. В. Фрисман, Аи Бао Чжу, Высокомолек. соед., 4, 1564, 1962.
3. Т. И. Гармонова, Вестник ЛГУ, серия физ. химии, 1962, № 22, 72.
4. Э. В. Фрисман, Г. А. Дюжев, А. К. Дациванян, Высокомолек. соед., 6, 341, 1964.
5. Э. В. Фрисман, А. К. Дациванян, Г. А. Дюжев, Докл. АН СССР, 153, 1063, 1963.
6. Э. В. Фрисман, А. К. Дациванян, Высокомолек. соед., 8, 1359, 1966.
7. E. V. Fristman, A. K. Dadivanian, J. Polymer Sci., C, 16, 1001, 1967.
8. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., B16, 28, 1974.
9. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Ю. С. Бессонов, А. И. Подлесняк, Л. В. Адамова, М. В. Цилиноткина, А. К. Королева, Высокомолек. соед., A13, 2454, 1971.
10. D. Patterson, Abstr. Amer. Chem. Soc., Meet., ORPL 20, Washington, 1975.
11. A. K. Dadivanian, Polymer Preprints, 16, 653, 1975.
12. А. К. Дациванян, В. Х. Гарифян, Ж. А. Саркисян, В. М. Асланян, Высокомолек. соед., A17, 745, 1975.
13. С. А. Агранова, С. Я. Френкель, В. И. Черняков, Высокомолек. соед., A13, 2460, 1971.
14. A. Dondos, D. Patterson, J. Polymer Sci., 7, A-2, 209, 1969.
15. В. Е. Эскин, Т. Н. Некрасова, У. Б. Жураев, Высокомолек. соед., A17, 2682, 1975.
16. В. Е. Эскин, У. Б. Жураев, Т. Н. Некрасова, Высокомолек. соед., A18, 2529, 1976.
17. H. Lange, Makromolek. Chem., 63, 209, 1963; 86, 192, 1965.
18. В. С. Сказка, Р. А. Зобов, А. М. Мостепаненко, Высокомолек. соед., 6, 1257, 1962.
19. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
20. Э. В. Фрисман, В. Н. Цвегков, Ж. эксперим. и теор. физики, 23, 690, 1952.

SHORT-RANGE ORIENTATIONAL ORDER IN TERNARY SYSTEMS

Dadivanyan A. K., Agranova S. A.

Summary

For solutions of polyvinylacetate in the mixed solvents: benzene — tetrachlormethane, toluene — tetrachlormethane, chlorbenzene — tetrachlormethane, the dynamical birefringence and viscosity have been studied. The data obtained allows to conclude that the dependence of orientation degree (of the molecules of anisotropic solvent relative to polymeric chains) on the solvent composition is insignificant. A method was proposed to study selective absorption of molecules of mixed solvent by the macromolecules based on studying optical anisotropy of the macromolecules in binary mixture of solvents.