

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

№ 2

1981

УДК 541.64:535.5

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ
СМЕСИ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Будтов В. П., Сигаева Н. Н., Володина В. П.,
Монаков Ю. В., Минскер К. С.

Экспериментально исследованы методом двойного лучепреломления растворы смеси несовместимых полимеров: полистирола и полизопрена. Найденное отклонение зависимости величины оптической анизотропии формы θ_1 от x_2 по отношению к рассчитанным по аддитивному закону связывается с агрегированием макромолекул ПС. В работе дается попытка количественной оценки влияния изменения состава смеси несовместимых полимеров, на образование и размеры агрегатов макромолекул в предкритической области расслаивания.

Вопросы, связанные с фазовым расслоением и агрегированием гибкоцепных полимеров в растворе, привлекают большое внимание исследователей. Поэтому получение новой (особенно количественной) информации об изменении конформационных свойств макромолекул и структуры растворов в предкритической области с использованием чувствительного оптического метода двойного лучепреломления представляет значительный научный интерес.

В работе использовали смеси несовместимых полимеров: полистирола ($M_v=1,36 \cdot 10^6$) и полизопрена СКИ-3 ($M_v=1,00 \cdot 10^6$) в толуоле, в области концентраций, при которых визуально не наблюдается расслоение. Предлагается методика анализа данных в предкритической области расслаивания растворов. С помощью предлагаемой методики анализируются результаты, сообщенные в работах [1, 2] по температурной зависимости двойного лучепреломления бинарной системы.

Двойное лучепреломление исследовали аналогично описанию в работах [1, 2]. Измерения вязкости η растворов проводили в вискозиметре типа Уббелоде при 25° . Подробная характеристика образцов, приготовления смесей и другие параметры приведены в работе [3].

Для всех растворов смесей ПС-СКИ-3 в толуоле наблюдалась прямолинейная зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g . Общая концентрация раствора $C=1,34$ г/дл.

На рис. 1, а приведены зависимости $\Delta n/g(\eta-\eta_0)$ и $\lg(\eta/\eta_0)$ и концентрации x_2 СКИ-3 в смеси полимеров (η_0 — вязкость растворителя). Видно, что для обеих зависимостей наблюдается отклонение от прямолинейности. Пунктирная кривая — теоретическая, получена при расчете значений вязкости по уравнению, предложенному в работе [4] для вязкости смесей растворов совместимых полимеров

$$\eta = \eta_1^{x_1} \eta_2^{x_2} (\eta_1/\eta_2)^{x_1 x_2} \frac{[\eta]_2 - [\eta]_1}{[\eta]},$$

где η_1 , η_2 , x_1 , x_2 , $[\eta]_1$, $[\eta]_2$ — вязкости, доли в смеси и характеристические вязкости первого (ПС) и второго (СКИ-3) полимеров в растворе. $[\eta]_1=2,7$,

$[\eta]_2=5,8 \text{ дл/г}$. Хорошее совпадение экспериментальной и теоретической кривых зависимости $\lg(\eta/\eta_0)$ от x_2 (рис. 1, а) свидетельствует о том, что при заданной общей концентрации полимеров явления несовместимости не сказываются на результатах вязкостных измерений (разбавленные растворы несовместимых полимеров могут быть совместимы).

Для этих же растворов наблюдается нелинейная зависимость $\Delta n/g(\eta-\eta_0)$ от x_2 . Известно [5], что величина собственной анизотропии гибкоцепной макромолекулы практически не зависит от качества растворителя и оста-

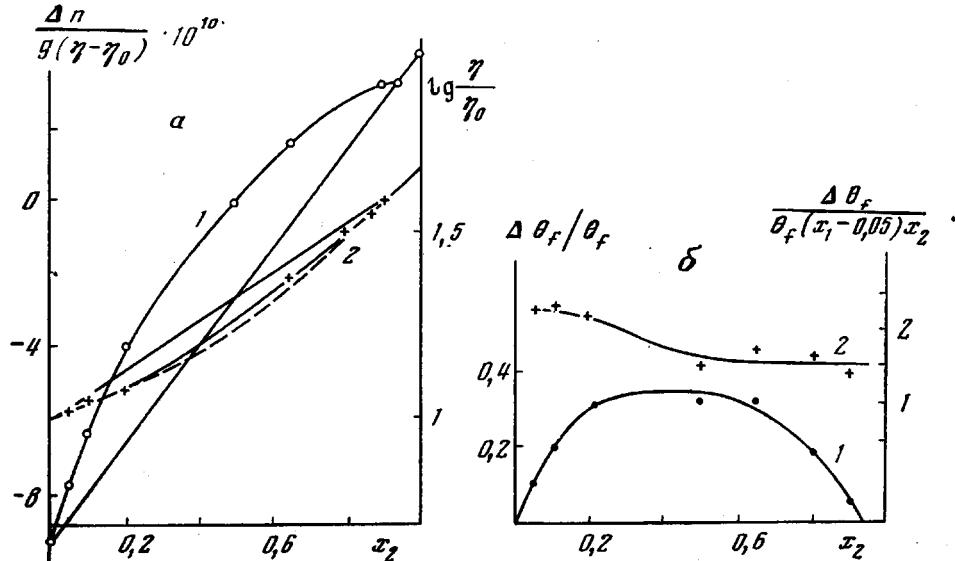


Рис. 1. Зависимость $\Delta n/g(\eta-\eta_0)$ (1) и η/η_0 (2) (а), $\Delta\theta_f/\theta_f$ (1) и $\Delta\theta_f/\theta_f x_2 (x_1=0,05)$ (2) (б) от x_2 для растворов смеси ПС-СКИ-3. Пунктирная кривая — теоретическая

ется неизменной вплоть до выделения полимера в осадок (помутнение раствора). В связи с этим можно считать, что наблюдаемые отклонения величин $\Delta n/g(\eta-\eta_0)$ от рассчитанных по аддитивному закону

$$\frac{\Delta n}{g(\eta-\eta_0)_{\text{адд}}} = x_1 \left(\frac{\Delta n}{g(\eta-\eta_0)} \right)_1 + x_2 \left(\frac{\Delta n}{g(\eta-\eta_0)} \right)_2$$

связаны с изменением величины эффекта формы (оптической анизотропии формы). Показатель преломления толуола совпадает с показателем преломления СКИ-3, поэтому эффект формы определяется только наличием в системе ПС, т. е. подобное изменение эффекта формы связано с агрегированием макромолекул ПС.

Эффект формы рассчитывался по известным соотношениям [6]. На рис. 1, б приведена зависимость отношения $\Delta\theta_f/\theta_f$ от x_2 , где θ_f — увеличение эффекта формы по сравнению с рассчитанным по аддитивному закону для макромолекул ПС, т. е. величина $\Delta\theta_f/\theta_f$ характеризует относительный избыточный эффект формы, возникший из-за роста флюктуаций концентрации макромолекул ПС.

Интересно отметить, что величина $\Delta\theta_f=0$ при $x_1=0,05$. Наличие ПС в смеси в количестве <5% при данной концентрации раствора не приводит к изменению θ_f . Это свидетельствует об отсутствии агрегирования макромолекул ПС в таком растворе. Ранее наличие областей концентраций, при которых смеси полимеров являются совместимыми, наблюдалось в работе [3].

Отсутствие влияния агрегатов на величину вязкости и оптической плотности в данной области концентраций растворов говорит о специфике строения подобных агрегатов. Вероятнее всего, агрегаты макромолекул

ПС практически не отличаются от возможных флюктуационных образований макромолекул ПС – СКИ или ПС – ПС, или СКИ – СКИ, типичных для разбавленных растворов обычных совместимых полимеров. В то же время несовместимость полимеров должна проявляться на ранней стадии (в области малых концентраций) в предпочтительной ассоциации макромолекул (в данном случае ПС). Поэтому благодаря специфической природе эффекта формы (двойное лучепреломление очень чувствительно к оп-

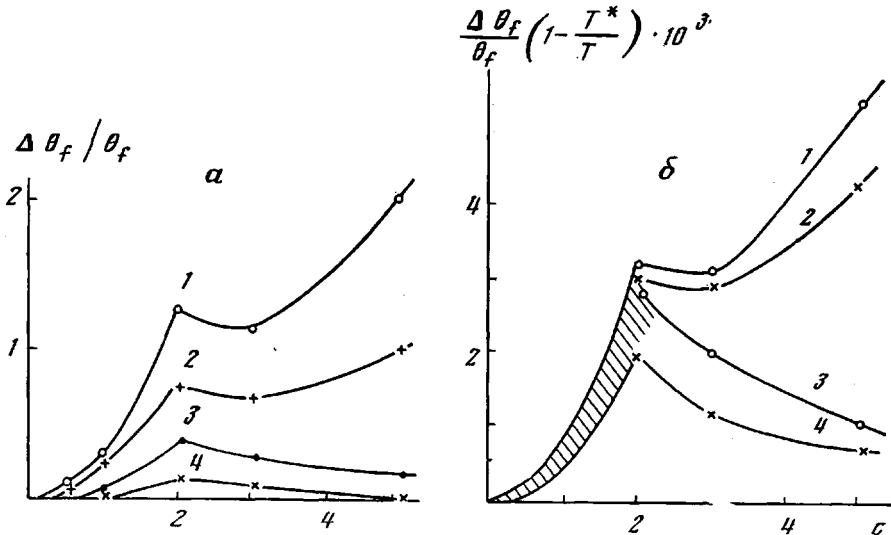


Рис. 2. Зависимость $\Delta\theta_f/\theta_f$ (a) и $(\Delta\theta_f/\theta_f) \cdot (1-T^*/T) \cdot 10^3$ (б) от c для растворов ПС в циклогексане по данным работы [2]: 1 – 22,5; 2 – 23,0; 3 – 24,0 и 4 – 26,0°

тической неоднородности раствора $\theta_f \sim (n_1 - n_0)^2$, где n_0 – показатель преломления растворителя), можно наблюдать эти агрегаты.

Если считать, что изменения θ_f раствора связаны с агрегированием макромолекул ПС, то $\Delta\theta_f = x_3(\theta_{3f} - \theta_f)$, где θ_{3f} – эффект формы агрегатов макромолекул ПС, x_3 – их доля в смеси полимеров в растворе.

Известно, что для макромолекул с гауссовым распределением $\theta_f \sim M^{1-a}$, где a – коэффициент в соотношении $[\eta] = KM^a$. Тогда $\Delta\theta_f/\theta_f = x_3[(M_3/M_1)^{1-a} - 1]$, где M_3 – молекулярная масса агрегата, состоящего из гауссовых цепей. Таким образом, оценка независимым способом x_3 позволяет определять и M_3 .

В работе [3] было показано, что $x_3 \sim x_1 x_2$. На рис. 1, б приведена зависимость $A = \frac{\Delta\theta_f}{\theta_f(x_1 - 0,05)x_2}$ от x_2 для исследованной системы. Видно, что величина $A = 2,2$ (при $x_2 < 0,2$) или $1,5$ (при $x_2 > 0,2$).

Концентрация агрегатов $x_{3\eta}$ для растворов смесей ПС – СКИ-3, рассчитанная нами на основании теории вязкости несовместимых полимеров, описывается эмпирическим соотношением

$$x_{3\eta} \approx 8,4 \cdot 10^{-4} x_1 x_2 c M^{0,52}$$

Используя это соотношение для изучаемого раствора, имеем, что $x_3 \approx 1,45 x_1 x_2$. Тогда $(M_3/M_1)^{1-a} \approx 2,5$ ($x_2 < 0,2$) и $2,0$ ($x_2 > 0,2$). Если $a \approx 0,6$, то $M_3/M_1 \approx 6-10$, т. е. в этих условиях наблюдается агрегирование 5–10 макромолекул ПС.

Проанализируем таким же образом данные работы [2], где тщательно изучено влияние концентрации и температуры на величину θ_f растворов ПС в циклогексане ($M=3 \cdot 10^5$, при $21,7-30^\circ$; критическая точка характеризуется параметрами $c=3$ г/дл, $21,5^\circ$). При 30° концентрационная за-

вистимость θ_f не свидетельствует об образовании агрегатов макромолекул ПС. Вклад подобного рода агрегатов в величину эффекта формы определялся по данным работы [2], при этом учитывалась концентрационная зависимость θ_f , аналогично экспериментально определенной при 30°. На рис. 2, а приведено относительное изменение $\Delta\theta_f/\theta_f$ от концентрации раствора с при разных температурах. Зависимость $\Delta\theta_f/\theta_f$ от c имеет как максимумы, так и минимумы на кривой.

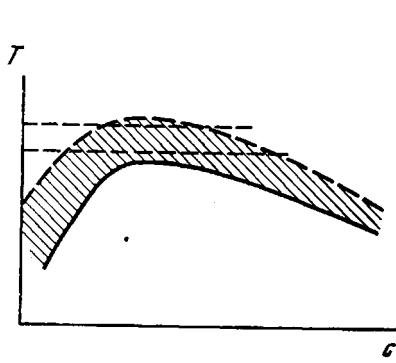


Рис. 3

Рис. 3. Условная фазовая диаграмма для раствора полимера
Сплошная кривая — бинодаль, заштрихованная область — область образования агрегатов, пунктирные кривые характеризуют условия проведения эксперимента

Рис. 4. Зависимость «локальной» плотности от концентрации раствора по данным работы [8]: 1 — хороший, 2 — θ- и 3 — плохой растворитель

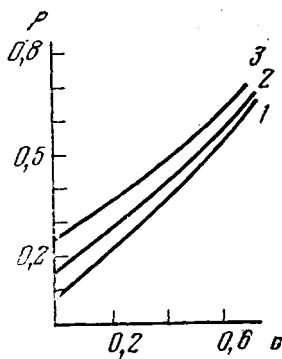


Рис. 4

Очевидно, вероятность образования агрегатов обратно пропорциональна удалению экспериментальной температуры от критической, т. е. $\Delta\theta_f \sim (1-T^*/T)^{-1}$. На рис. 2, б приведена зависимость $\Delta\theta_f/\theta_f(1-T^*/T)$ от c для данных растворов ПС при разных температурах. При $c \leq 2 \text{ г/дл}$ данные попадают в заштрихованную область, при $c > 2 \text{ г/дл}$ наблюдается различный ход кривых в зависимости от температуры (кривые 1, 2 и кривые 3, 4).

Для понимания такого различия в ходе кривых зависимости $\Delta\theta_f/\theta_f(1-T^*/T)$ от c рассмотрим типичную фазовую диаграмму. На рис. 3 приведена бинодаль и заштрихованная область над нею. Если двигаться по прямой $t = \text{const}$, то по мере увеличения концентрации полимера вначале точки приближаются к бинодали ($c < c_{kp}$), а затем удаляются. В связи с этим сначала должно наблюдаться увеличение вероятности образования агрегатов, а затем уменьшение, при этом чем ближе T' к T^* , тем острее должна быть выражена эта тенденция (рис. 2, кривые 3, 4). Однако на экстремальную зависимость накладывается растущая с увеличением концентрации зависимость образования агрегатов. Поэтому максимум проявляется нечетко (рис. 2, кривые 1, 2).

Необычным в этом анализе является тот факт, что область образования агрегатов имеет конечную протяженность над критической точкой (заштрихованная область на рис. 3). Это означает, что указанная область не является областью, лежащей между бинодалью и спинодалью.

Поскольку рассматриваются низкоконцентрированные растворы, эффекты кинетического плана [7] не играют существенной роли. К качественно подобному выводу приводит анализ результатов, полученных в работе [8]. Расчеты на ЭВМ показали, что «локальная плотность» сегментов цепи растет как с увеличением общей концентрации раствора, так и с ухудшением качества растворителя (эффект формы пропорционален $(\rho - c)^2$). Сложность интерпретации обсуждаемого эксперимента заключается в том, что с ростом концентрации происходит движение не только по кривой 1

или по кривым 2, 3 (рис. 4), но сначала от кривой 1 к кривой 3, а затем от кривой 3 к кривой 1. Несомненно, последующие исследования позволят выяснить природу этой области.

Таким образом, уже в предкритической области смешения полимеров образуются агрегаты макромолекул, что сказывается на значительном отклонении эффекта формы от аддитивной величины. Предлагаемая методика анализа данных позволяет количественно оценить размеры образующихся агрегатов.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября
Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
27 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 2, 807, 1960.
2. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, Высокомолек. соед., 3, 277, 1961.
3. В. П. Будтов, Н. Н. Сигаева, О. Д. Акимова, Г. И. Рутман, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., Б21, 37, 1979.
4. В. П. Будтов, Высокомолек соед., Б21, 422, 1979.
5. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, Высокомолек. соед., 3, 285, 1961.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
7. С. Я. Френкель, Г. Е. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 87.
8. А. А. Сарiban, Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, Докл. АН СССР, 229, 1404, 1976.

BIREFRINGENCE OF DILUTE SOLUTIONS OF THE MIXTURE OF NON-COMPATIBLE POLYMERS

*Budtov V. P., Sigaeva N. N., Volodina V. P.,
Monakov Yu. V., Minsk K. S.*

Summary

The solutions of the mixture of non-compatible polymers: polystyrene and polyisoprene have been studied by birefringence method. The deviation of the dependence of the value of the optical shape anisotropy θ_f on x_2 from the calculation according the additive law is explained by the aggregation of polystyrene macromolecules. An attempt to estimate quantitatively the influence of the change of the mixture composition on the formation and dimensions of aggregates of macromolecules in precritical field of poly separation is made.
