

УДК 541.64:539.2

В.Х.ГАРИБЯН, А.К.ДАДИВАНЯН

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СОРБЦИИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

Исследовались динамическое двойное лучепреломление и вязкость растворов поливинилацетата в двухкомпонентном растворителе бензол-тетрахлорметан. Введен параметр  $\alpha$ , характеризующий сорбцию растворителя. Полученное аналитическое выражение может быть использовано для определения избирательной сорбции макромолекул в смешанном растворителе.

Как известно, растворы и гели полимеров представляют собой системы, в которых низкомолекулярный компонент ориентирован относительно полимерной цепи [1-3]. Наличие ближнего ориентационного порядка влияет на ряд свойств макромолекул в растворе. Так, экспериментально определяемая величина оптической анизотропии представляет собой сумму оптической анизотропии макромолекул и оптической анизотропии молекул растворителя, ориентированных относительно полимерной цепи [4]. Изучение тройных систем полимер — двухкомпонентный растворитель дает возможность выявить избирательную сорбцию компонент смеси макромолекулами.

С этой целью исследовались влияние состава двухкомпонентного растворителя на оптическую анизотропию поливинилацетата (ПВА). В качестве растворителей нами были выбраны оптически изотропный тетрачлорметан ( $CCl_4$ ) и анизотропный бензол ( $C_6H_6$ ), в которых оптическая анизотропия ПВА имеет противоположные знаки, и следовательно, можно ожидать более выраженную зависимость оптической анизотропии от состава растворителя. Кроме того, близость значений показателей преломления полимера и этих растворителей позволяет пренебречь эффектом формы и определить величину оптической анизотропии непосредственно из эксперимента.

Сегментную оптическую анизотропию макромолекул ПВА определяли из измерений динамического двойного лучепреломления и вязкости с помощью соотношения [5]

$$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} = \frac{4\pi(\bar{n}_s + 2)^2}{45\bar{n}_s K T} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (1)$$

где  $\Delta n$  — величина двойного лучепреломления раствора при градиенте скорости  $g$ ;  $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкости раствора и растворителя соответственно;  $\bar{n}_s$  — показатель преломления растворителя;  $K$  — постоянная

Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

Зависимость оптической анизотропии от состава растворителя приведена на рис.1. По оси абсцисс отложена величина мольной доли второго компонента – бензола. Как видно из рис.1, зависимость анизотропии макромолекул ПВА в системе тетрахлорметан-бензол отклоняется от линейной, причем, это отклонение происходит в сторону тетрахлорметана, что свидетельствует об избирательной сорбции макромолекулами молекул тетрахлорметана.

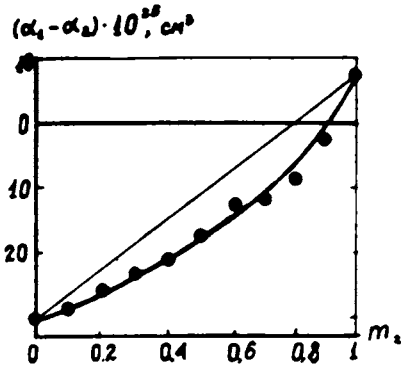


Рис. 1.

Зависимость измеряемой оптической анизотропии ПВА от весовой доли бензола.

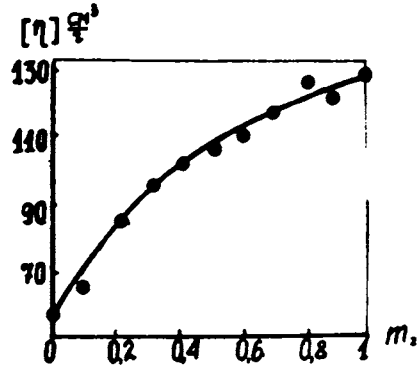


Рис. 2.

Зависимость характеристической вязкости ПВА в бинарной смеси тетрахлорметан-бензол от весовой доли бензола.

Сведения о локальном составе растворителя вблизи полимерной цепи можно получить и из исследований характеристической вязкости растворов полимера. Зависимость характеристической вязкости от состава растворителя приведена на рис.2. Из измерения относительной вязкости ПВА в смешанных растворителях были определены коэффициенты уравнения Хаггинса [6], которые характеризуют межмолекулярные взаимодействия в системе полимер-растворитель. Как следует из полученных нами данных, зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от состава растворителя отклоняется от линейной (рис. 2). Тот факт, что  $[\eta]$  ПВА в бензоле больше, а  $k$  меньше, чем тетра-рахлорметане ( $k_{C_6H_6} = 0,38$ ;  $k_{CCl_4} = 0,82$ ), свидетельствует о том, что

энергия взаимодействия ПВА с тетрахлорметаном больше, чем с бензолом, что и объясняет полученное отклонение от линейной зависимости оптической анизотропии в сторону тетрахлорметана.

Вывод, что на полимерной цепи ПВА адсорбировано больше молекул тетрахлорметана, чем бензола, подтверждают также данные о величинах энтальпий этих растворителей с гидрированной мономерной единицей ПВА ( $C_2O_2H_8$ ) [7], которые приводятся ниже для 10%-го раствора:  $\Delta H_{(C_2O_2H_8; C_6H_6)} = +7,8 \text{ Дж/моль}$ ,  $\Delta H_{(C_2O_2H_8; CCl_4)} = -1,0 \text{ Дж/моль}$ .

Следовательно, энтропия смешения ПВА с бензолом больше, чем с тетрахлорметаном, т.е. молекулы тетрахлорметана в растворе более упорядочены, чем бензола.

Для характеристики величины избирательной сорбции системы полимер-двухкомпонентный растворитель целесообразно ввести пара-

метр сорбции  $a$ , определяемый соотношением

$$a = \frac{m_2 (\alpha_1 - \alpha_2)_{II} - (\alpha_1 - \alpha_2)}{m_1 (\alpha_1 - \alpha_2) - (\alpha_1 - \alpha_2)_I} \quad (2)$$

где  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  — сегментная оптическая анизотропия макромолекул, измеренная в смеси,  $(\alpha_1 - \alpha_2)_I$  и  $(\alpha_1 - \alpha_2)_{II}$  — значения оптической анизотропии этих макромолекул в чистых первом и втором компонентах растворителя соответственно.

При  $a=1$  имеет место аддитивная зависимость оптической анизотропии раствора полимера от состава растворителя, т.е. оба компонента растворителя сорбируются на полимерной цепи в равной мере. На рис.1 такая зависимость анизотропии раствора изображается прямой, соединяющей значения  $(\alpha_1 - \alpha_2)_I$  (молярная доля второго компонента  $m_2=0$ ) и  $(\alpha_1 - \alpha_2)_{II}$  ( $m_2=1$ ). При  $a \neq 1$  имеет место отклонение от линейности: если  $a > 1$ , то сорбируются преимущественно молекулы первого компонента (экспериментальная кривая на рис.1 лежит ниже прямой), а если  $a < 1$ , то сорбируются преимущественно молекулы второго компонента (экспериментальная кривая выше прямой).

Так как относительно полимерной цепи ориентируются и вносят свой вклад в измеряемую оптическую анизотропию только молекулы растворителя, находящиеся в первом монослое, окружающем полимерную цепь [4], а молекулы бензола и тетрахлорметана занимают в растворе одинаковые объемы, то можно считать, что полное число адсорбированных молекул не меняется в зависимости от состава растворителя. Таким образом, параметр  $a$  показывает, насколько локальный состав растворителя вблизи полимерной цепи отличается от состава растворителя во всем растворе.

Полученные экспериментально значения оптической анизотропии ПВА в бинарном растворителе тетрахлорметан-бензол показаны точками на рис.1. Эти точки хорошо ложатся на теоретическую кривую, которая строится по формуле

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = \frac{m_2 (\alpha_1 - \alpha_2)_{II} + \frac{m_2}{m_1} (\alpha_1 - \alpha_2)_{II}}{a + \frac{m_2}{m_1}} \quad (3)$$

где параметр сорбции  $a=2,2$ . Следовательно, измерение параметра  $a$  хотя бы при одном соотношении концентраций компонент бинарного раствора дает возможность вычислить оптическую анизотропию раствора полимера при любых концентрациях растворителя с помощью формулы (3).

Обработка экспериментальных данных работы [8] по формулам (2) и (3) подтверждает сделанные выводы и дает следующие значения параметров сорбции ПВА:  $a=1$  для смеси растворителей толуол-тетра-хлорметан,  $a=0,63$  для смеси циклогексан-бензол и  $a=3,3$  для смеси толуол-хлорбензол.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об избирательной сорбции молекулами ПВА молекул тетрахлорметана. Введен параметр  $a$ , характеризующий сорбционные свойства трехкомпонентной системы полимер-бинарный растворитель. Полученное выражение (2) может быть использовано для определения избирательной

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. Влияние растворителя на оптическое поведение макромолекул в ламинарном потоке. -Высокомолек. соед., 1966, т.8, с.1359-1364.
2. Дадиванян А.К., Гюльханданян А.В., Гарибян В.Х., Сарисян Ж.А., Асланян В.М. Влияние межмолекулярных взаимодействий на оптическую анизотропию. -В сб.: Межмолекулярные взаимодействия в конденсированных средах. Киев:Наукова думка, 1974, с.146-152.
3. Асланян В.М., Гарибян В.Х., Дадиванян А.К. ИК-дихроизм и ближний ориентационный порядок. -Изв. АН Арм.ССР, Физика, 1978, т.13, с.225-229.
4. Дадиванян А.К., Гарибян В.Х., Сарисян Ж.А., Асланян В.М. Ближний ориентационный порядок в набухших полимерах. - Высокомолек.соед., 1975, т.А17, с.745-750.
5. Peterlin A. Viscosity and streaming birefringence in the nonlinear concentration range of macromolecular solutions. - J. Polymer Sci., 1954, v.12, p.45-51.
6. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Н. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с.160.
7. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970, с.88,159.
8. Дадиванян А.К., Агранова С.А. Ближний ориентационный порядок в тройных системах. -Высокомолек.соед., 1980, т. А22, с.1499-1502.

Վ.Խ.ԴԱՐԻԲՅԱՆ, Ա.Կ.ԴԱԴԻՎՅԱՆ

ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ՍՈՐԲՄԱՆ ՌԱՍՄԱՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԵՌԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՎԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ռասմանասիրված են պոլիվինիլացետատի լուծույթների դինամիկ երկբեկումը և մածուցիկութունը բենզոլ-տետրաքլորմեթան երկկոմպոնենտ լուծիչում:

Մտցված է սորբման պարամետր, որը բնութագրում է լուծիչի սորբումը: Ստացված անալիտիկ արտահայտությունը կարելի է օգտագործել մակրոմոլեկուլների ընտրողական սորբման որոշման համար:

V.KH.GARIBYAN, A.K.DADIVANYAN

SELECTED SORPTION INVESTIGATION  
IN TERNARY SYSTEMS

SUMMARY

Dinamical birefringence and viscosity of polyvinil acetate solutions in binary mixtures of benzene and tetrachlormethane solvents were studied. A parameter "a", which describes sorption of a solvent was introduced. The expression obtained may be used for definition of selected sorption of macromolecules in a mixed solvent.