

СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИ- β -ВИНИЛНАФТАЛИНА В БЕНЗОЛЕ

B. E. Эскин, O. Z. Короткина

Исходный образец полимера был расфракционирован методом дробного осаждения из бензольных растворов ($C \approx 1\%$) метанолом. Всего было получено 13 фракций, из которых 11 использованы в работе. Все измерения проводились при температуре 17° . Характеристическую вязкость измеряли в вискозиметре типа Оствальда, причем поправка на кинетическую энергию была мала и не вводилась.

Каждые молекулярные веса фракции M' (не поправленные на асимметрию рассеяния) были определены при помощи поляризационного нефелометра [1]. Применявшиеся в качестве рабочего стандарта мутное стекло имело интенсивность рассеяния $I_{90^\circ} = 65,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Последнюю определяли сравнением с тщательно перегнанным бензолом, для которого было принято среднее из имеющихся в литературе [2] «больших» значений $I_{90^\circ} = 16,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Все измерения светорассеяния велись в интервале концентраций растворов, где избыточная интенсивность рассеяния растворов I''_{90° от 3 до 20 раз превышала рассеяние чистого растворителя I_{90° .

Перед измерениями растворы очищали от пыли 30—40-минутным центрифугированием в поле ускорения 15 000 G.

Инкремент показателя преломления растворов dn/dc определяли на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной призмой. Из графика зависимости n от c , которая оказалась линейной, было получено значение $dn/dc = 0,164$. Деполяризация избыточного рассеяния растворов, по нашим измерениям, не превышала 3 %. Вследствие этого поправку на деполяризацию мы не вводили.

Как известно, для определения значений молекулярного веса M , исправленных на асимметрию рассеяния, требуется определить характеристическое значение асимметрии рассеяния растворов $|Z| = (I''_{45}/I''_{135})_{c \rightarrow 0}$.

Асимметрию Z измеряли для 10—12 концентраций каждой фракции и, после внесения поправки на рассеяние растворителя [1], из графика зависимости величины $(Z - 1)^{-1}$ от концентрации C находили значение $|Z|$.

Далее с помощью таблиц [3] находили поправку для молекулярного веса $P^{-1}(90^\circ)$, входящую в известное уравнение рассеяния

$$\frac{Hc}{I''_{90}} = \frac{1}{MP(90)} + 2A_2C, \quad (1)$$

а также среднее квадратичное расстояние между концами макромолекулярного клубка $(\bar{h}^2)^{1/2}$. Для фракций 1—9 асимметрия $|Z|$ была изменена при длине световой волны 5460 Å, для фракций 2, 4, 7 и 8 (с целью контроля получаемых результатов) — также при длине волны 4360 Å. Для фракций 10 и 11 поправка $P^{-1}(90)$ была найдена из графика зависимости P^{-1} от M' .

В ряде работ [4—6] показывается, что объемные эффекты в хороших растворителях способны (в случае больших молекулярных весов) изменять форму индикаторы рассеяния, а следовательно, исказить результаты, получаемые методом асимметрии. Поэтому для фракций 1—5, молекулярные веса которых превышают $5 \cdot 10^5$, мы определили также M и $(\bar{h}^2)^{1/2}$ методом двойной экстраполяции [7] (метод Зимма).

Все измерения асимметрии и углового распределения рассеяния растворов (для двойной экстраполяции) были выполнены на фотоэлектрическом нефелометре, подробно описанном одним из авторов [8].

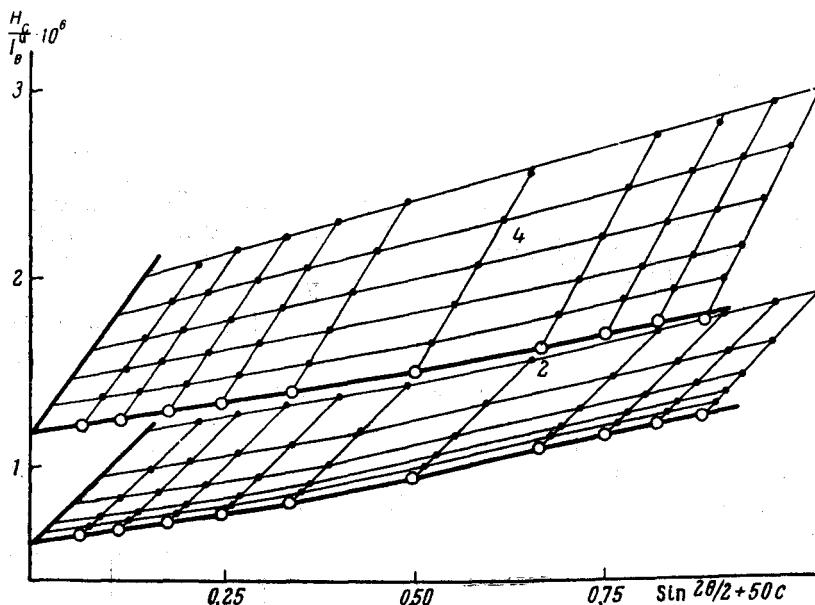


Рис. 1. График двойной экстраполяции светорассеяния растворов фракций 2 и 4

На рис. 1 представлены, для примера, графики двойной экстраполяции для фракций 2 и 4. Результаты измерений представлены в табл. 1—Сопоставление данных, полученных методами асимметрии и двойной экстраполяции, а также при различных длинах волн, показывает совпадение их в пределах погрешности, обычной для метода светорассеяния (6—8%).

Таблица

Сводная таблица результатов измерений в бензоле

№ фракции	$M \cdot 10^{-6}$	$[\eta] \cdot 10^3$ мл/г	Метод асимметрии						$(\bar{h}^2)^{1/2}$ 5460 Å	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ CB	$\Phi \cdot 10^4$	$A_s \cdot 10^4$	k^*						
			$\lambda = 4360 \text{ Å}$		$\lambda = 5460 \text{ Å}$														
			$ Z $	$(\bar{h}^2)^{1/2}$	$ Z $	$(\bar{h}^2)^{1/2}$	$P^{-1}(90^\circ)$	$M \cdot 10^{-6}$											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15					
1	1,60	1,37	—	—	2,56	1840	2,35	3,70	1660	3,50	8,6	1,05	0,43	0,43					
2	1,07	1,23	2,35	1350	1,94	1390	1,74	1,86	1340	1,75	4,1	0,90	1,08	0,28					
3	0,61	1,06	—	—	1,77	1250	1,59	0,93	1240	0,95	5,1	0,53	1,28	0,35					
4	0,67	0,91	1,89	1080	1,50	1020	1,37	0,92	1100	0,87	4,7	0,58	1,16	0,41					
5	0,62	0,85	—	—	1,50	1020	1,37	0,85	1080	0,85	4,8	0,57	1,26	0,42					
6	0,38	0,68	—	—	1,33	820	1,24	0,51	—	—	4,7	0,62	1,53	0,44					
7	0,37	0,59	1,55	840	1,40	890	1,28	0,47	—	—	5,1	0,43	1,93	0,57					
8	0,29	0,50	1,47	780	1,35	840	1,25	0,36	—	—	5,4	0,34	1,72	0,49					
9	0,28	0,43	—	—	1,25	720	1,18	0,33	—	—	5,1	0,38	1,96	0,36					
10	0,25	0,39	—	—	—	—	1,17	0,29	—	—	—	—	1,73	0,33					
11	0,11	0,20	—	—	—	—	1,07	0,12	—	—	—	—	2,20	0,56					

В дальнейшем во всех расчетах мы пользуемся для фракций 1—5 данными, полученными методом двойной экстраполяции, для фракций 7 и 8 — средними из измерений при двух различных длинах волн. В последнем столбце табл. 1 приведены значения постоянной k' в уравнении

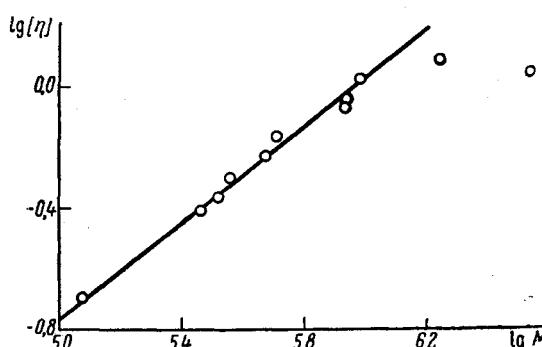


Рис. 2. Зависимость логарифма характеристической вязкости $[\eta]$ от логарифма молекулярного веса M

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c. \quad (2)$$

Значения k' заключены в интервале от 0,3 до 0,6, обычном для растворов линейных полимеров.

На рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ фракций от их молекулярного веса M . Точки для фракций 3—11 вполне удовлетворительно укладываются на прямую, определяемую уравнением:

$$[\eta] = 0,17 \cdot 10^{-4} M^{0.8}. \quad (3)$$

О возможных причинах выпадения фракций 1 и 2 будет сказано ниже.

Обращает на себя внимание довольно высокое значение показателя степени (0,8) в уравнении (3). Известно, что высокий показатель при M может быть обусловлен либо большими объемными эффектами в данном растворителе, либо сравнительно высокой жесткостью цепей данного полимера. Для выяснения того, какой из этих двух факторов играет основную роль для поли- β -винилнафтилина (ПВН) в бензоле, уместно сравнить размеры его макромолекул с размерами клубков полистирола, строение которого отличается только наличием в боковых группах простого бензольного кольца вместо сдвоенного кольца у ПВН.

На рис. 3 изображена зависимость $(\bar{h}^2)^{1/2}$ от корня квадратного из степени полимеризации $n^{1/2}$ для ПВН по данным этой работы (кружки) и для полистирола в бензоле (треугольники) по данным работы [9]. Как вид-

но из рис. 3, размеры клубков ПВН значительно превышают $(\bar{h}^2)^{1/2}$ для полистирола при соответствующих значениях $n^{1/2}$. Меньшие размеры клубков фракций 1 и 2 следует, по-видимому, приписать некоторой разветвленности высокомолекулярного ПВН. По той же причине точки для этих фракций выпадают из общей линейной логарифмической зависимости $[\eta]$ от M (рис. 2).

В 12-м столбце табл. 1 представлено отношение размеров клубков ПВН $(\bar{h}^2)^{1/2}$, определенных по светорассеянию, к размерам клубков (равного M) со свободным вращением звеньев цепи $(\bar{h}_{св}^2)^{1/2}$, вычисляемым из соотношения

$$(\bar{h}_{св}^2)^{1/2} = 3,08 \cdot 10^{-8} \sqrt{n} \text{ \AA}, \quad (4)$$

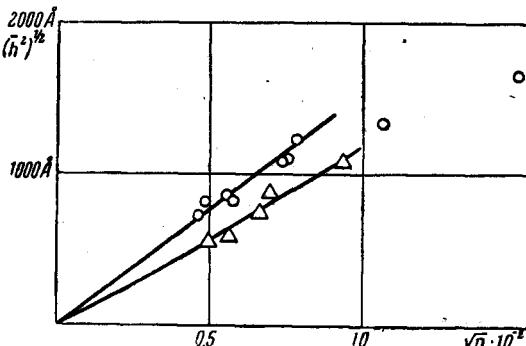


Рис. 3. Зависимость размеров макромолекул ПВН (кружки) и полистирола (треугольники) от степени полимеризации n

обычно применяемого для поливиниловых [10, 12] цепей. Для всех фракций, кроме 1-й, отношение $(\bar{h}^2/\bar{h}_{CB}^2)^{1/2}$ значительно превосходит эту величину для полистирола в бензоле ($\approx 3,6$) [9, 11].

Соответственно большим размерам клубков ПВН при сравнительно небольшой вязкости $[\eta]$ коэффициент Φ в известном соотношении Флори [12]

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M} \quad (5)$$

имеет аномально малое значение (столбец 13 табл. 1). Известно, что подобное положение имеет место в случае полимеров с жесткой цепью, например для тринитроцеллюлозы [13].

Для полицетилметакрилата, цепь которого имеет весьма массивные боковые группы (что должно значительно ограничивать свободу вращения звеньев и увеличивать жесткость цепи), коэффициент Φ , как вычислено нами по данным работы [14], также имеет величину $(0,6 - 1,0) \cdot 10^{21}$.

Чтобы исключить влияние объемных эффектов на размеры клубков ПВН в бензоле можно воспользоваться соотношениями, устанавливающими связь между характеристической вязкостью $[\eta]_0$ в идеальном растворителе, с одной стороны, и $[\eta]$, вторым вириальным коэффициентом A_2 и коэффициентом Φ (для фракции данного молекулярного веса M), измеренными в неидеальном растворителе, — с другой. Пользуясь полученными нами значениями Φ и A_2 (столбцы 13 и 14 табл. 1), мы вычислили $[\eta]_0$ для наших фракций ПВН по соотношениям Кригбайма [15]:

$$[\eta]_0 = [\eta] - 3(134/105)(3/2\pi)^{1/2}(\Phi/N_0)A_2M \quad (6)$$

и, более строгому, Флори [16]:

$$[\eta]_0 - [(5 - \pi^{1/2})3^7\Phi^2/2^6\pi^8N_0^2]A_2^2M^2/[\eta]_0 = [\eta] - (3^4\Phi/2^{1/2}\pi^{1/2}N_0)A_2M, \quad (7)$$

где N_0 — число Авогадро.

Результат представлен в табл. 2. Вычисленные величины $[\eta]_0$ можно использовать для определения относительных «невозмущенных» размеров клубка в идеальном растворителе $(\bar{h}_0^2/\bar{h}_{CB}^2)^{1/2}$, как это предлагается в недавней работе [17] Кригбайм, по соотношению

$$\left(\frac{\bar{h}^2}{M}\right)^{1/2} = \left(\frac{[\eta]_0}{\Phi M^{1/2}}\right)^{1/2}, \quad (8)$$

Таблица 2

Характеристическая вязкость в идеальном растворителе и невозмущенные размеры клубков

№ фракции	$M \cdot 10^{-4}$	$[\eta]$	$[\eta]_0$		$(\bar{h}_0^2/\bar{h}_{CB}^2)^{1/2}$		$\frac{A_2M}{[\eta]}$	α
			по соотн. 6	по соотн. 7	по соотн. 6	по соотн. 7		
1	3,50	1,37	1,04	0,95	3,3	3,4	1,1	1,13
2	1,75	1,23	0,87	0,84	3,6	3,6	1,5	1,13
3	0,95	1,06	0,92	0,83	4,9	4,7	1,2	1,08
4	0,87	0,91	0,78	0,70	4,5	4,3	1,1	1,09
5	0,85	0,85	0,72	0,65	4,5	4,2	1,3	1,09
6	0,51	0,68	0,58	0,51	4,4	4,2	1,2	1,10
7	0,47	0,59	0,51	0,46	4,8	4,7	1,5	1,08
8	0,36	0,50	0,46	0,42	5,2	5,1	1,2	1,06
9	0,33	0,43	0,38	0,34	4,9	4,7	1,5	1,08
10	0,29	0,39	—	—	—	—	1,3	—
11	0,12	0,20	—	—	—	—	1,3	—

которое в сочетании с (4) дает:

$$\left(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2\right)^{1/2} = \frac{M_0^{1/2}}{3,08} \cdot 10^8 \left(\frac{[\eta]_0}{\Phi M^{1/2}}\right)^{1/2}, \quad (9)$$

где M_0 — вес мономерной единицы.

Несмотря на некоторое расхождение величин $[\eta]_0$, вычисленных по (6) и (7), для величин $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ получаются, как это видно из табл. 2, практически совпадающие результаты. Эта величина имеет для ПВН значение около 4,6—4,8 и (если исключить фракции 1 и 2, о которых сказано выше) не зависит от M .

Столь большое отношение $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$, вдвое превышающее ту же величину для полиизобутилена, полистирола, полиэтилена, имеет место также для тринитроцеллюлозы [17], что свидетельствует, по-видимому, о значительной термодинамической жесткости цепей ПВН.

Влияние объемных эффектов можно оценить, вычисляя «фактор набухания» α , входящий в хорошо известные соотношения [12]

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \alpha (\bar{h}_0^2)^{1/2} \text{ и } [\eta] = \alpha^3 [\eta]_0. \quad (10)$$

В табл. 2 приведены значения α , вычисленные по соотношению (10). Как видно, эти значения близки к единице и почти не зависят от M . Таким образом, роль объемных эффектов в случае ПВН в бензоле невелика.

В табл. 2 дается также величина $A_2 M / [\eta]$, не зависящая по современным теориям второго вириального коэффициента [16, 18] от молекулярного веса M . Действительно, значения $A_2 M / [\eta]$ для различных фракций вполне удовлетворительно группируются около средней величины $1,3 \pm 0,1$.

В свете изложенного весьма желательно измерить вязкость и светорассеяние растворов ПВН непосредственно в идеальном растворителе. Авторы пользуются случаем выразить свою признательность кандидату химических наук А. В. Голубевой (НИИПП, Ленинград) за предоставленный образец полимера, а также проф. В. Н. Цветкову за интерес к этой работе.

Выходы

1. Измерены характеристические вязкости и светорассеяние растворов 11 фракций ПВН в бензоле. В интервале молекулярных весов $(0,1 - 1,0) \cdot 10^6$ установлено соотношение

$$[\eta] = 0,17 \cdot 10^{-4} M^{0.8}.$$

2. Определены размеры макромолекулярных клубков ПВН в бензоле и вторые вириальные коэффициенты A_2 .

3. Обосновывается предположение, что наличие нафтилового кольца в боковых группах цепи ПВН приводит к значительной жесткости его макромолекул.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 VII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Калистов, Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 351, 1954.
2. D. K. Сагрентер, W. R. Кrigbaum, J. Chem. Phys., 24, 1041, 1956.
3. P. Doty, R. F. Steiniger, J. Chem. Phys., 18, 1211, 1950.
4. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 31, 1091, 1957.

5. H. Benoit, Comptes Rendus, 245, 2244, 1957.
6. H. Jamakawa, M. Kurata, J. Phys. Soc. Japan, 13, 78, 1958.
7. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1099, 1948.
8. B. E. Эскин, Ж. техн. физ., 28, 1459, 1958.
9. A. M. Bueche, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1452, 1949.
10. Э. Фрисман, К. Киселева, Докл. АН СССР, 74, 221, 1950.
11. E. D. Kunst, Recueil trav. chim., 69, 125, 1950.
12. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
13. A. M. Holtzer, H. Benoit, P. Doty, J. Phys. Chem., 58, 624, 1954.
14. Chien Jen-Yuan, Shin Liang-Ho, Z. phys. Chem., 207, 60, 1957.
15. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 18, 315, 1955.
16. T. A. Orofino, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067, 1957.
17. W. R. Krigbaum, J. Polymer. Sci., 28, 213, 1958.
18. A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 27, 1002, 1957.

**LIGHT SCATTERING AND VISCOSITY OF POLY- β -VINYLNAPHTHALENE
IN BENZENE**

V. Eskin, O. Z. Korotkina

S u m m a r y

The intrinsic viscosity and light scattering of 11 fractions of poly- β -vinylnaphthalene have been measured at 17° C. The relationship $[\eta] = 0.17 \cdot 10^{-4}M^{0.8}$ has been established, valid for the range of molecular weights $(0.1-1.0) \cdot 10^6$. Determinations have been made of the second virial coefficients. The assumption that the poly- β -vinylnaphthalene chains possess considerable thermodynamic rigidity has been grounded.