

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1959

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ РАСТВОРОВ
ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА*B. H. Цветков, С. Я. Любина*

Изучение двойного лучепреломления в потоке раствора полимера позволяет сделать выводы об оптической анизотропии, форме и строении молекулярных цепей исследуемого вещества. Этот метод применялся для изучения ряда полимеров, причем наиболее детально для исследования полистирола [1], полиметилметакрилата [2] и полипаратретичного бутилфенилметакрилата [3]. В настоящей работе он используется для исследования структурных свойств макромолекул полибутилметакрилата (ПБМА).

ПБМА был получен полимеризацией в блоке при температуре 20° с добавлением 0,1% перекиси бензоила. Образец был расфракционирован дробным осаждением метанолом из растворов в ацетоне. Молекулярные веса M исследованных фракций определяли вискозиметрически в метил-этилкетоне при 23° с использованием формулы Чинаи [4]:

$$[\eta] = 1,56 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,81}.$$

Найденные значения M приведены во 2-м столбце табл. 1 и 2.

Таблица 1

ПБМА в бензоле

Фракция №	$M \cdot 10^{-6}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$-[n] \cdot 10^6$	$-\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$
I	8,5	13	16	1,23
II	6,3	7,5	9	1,20
III	4,3	4,3	5,1	1,19
IV	3,0	3,45	3,8	1,20
VI	2,0	2,34	2,8	1,20
VII	0,9	1,15	1,4	1,20
IX	0,6	0,76	0,9	1,20

Таблица 2

ПБМА в этилацетате

Фракция №	$M \cdot 10^4$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$[n] \cdot 10^6$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	$[n]_f \cdot 10^6$	p
III	4,3	3,5	85	24,3	89	2,7
V	2,2	2,2	32	14,5	35	2,4
VII	1,1	1,3	15	11,5	16,4	2,3
IX	0,6	0,72	7	9,8	7,8	2,3
X	0,26	0,38	2,9	7,7	3,3	2,2
XI	0,06	0,12	0,9	7,8	1	2,5

Измерение двойного лучепреломления в потоке производили аппаратурой, описанной ранее [5,6]. Был использован динамооптиметр с внешним ротором длиной 100 м.м и величиной зазора 0,8 и 0,55 м.м. Компенсатором служила слюдяная пластина 0,035 л (для $\lambda = 5460 \text{ \AA}$), снабженная полутеневым устройством. Все измерения выполнены при температуре 20°.

Двойное лучепреломление фракции в бензоле

Для определения собственной анизотропии макромолекул ПБМА было изучено двойное лучепреломление фракций в отсутствие эффекта формы [7,8,9]. Растворителем служил бензол, показатель преломления которого n_s практически совпадает с показателем преломления ПБМА n_k ($n_s = n_k = 1,50$).

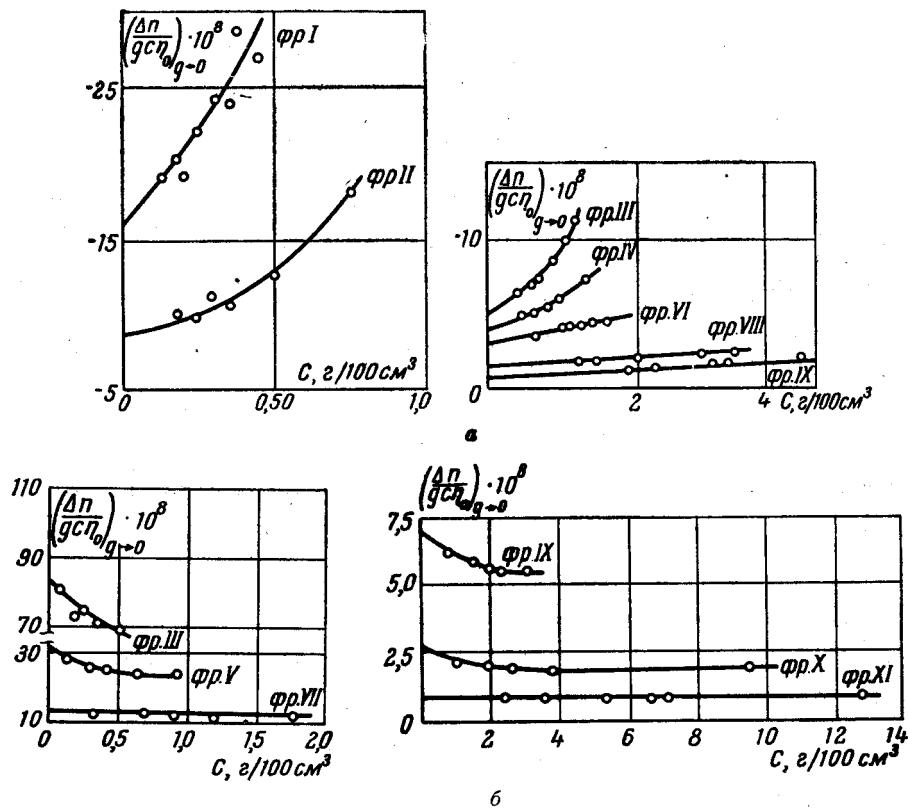


Рис. 1. Зависимость величины $(\Delta n/gc\eta_0)_{g=0} \cdot 10^8$ от концентрации c для фракций ПБМА: *a* — в бензоле; *b* — в этилацетате

Для всех исследованных растворов разность двух главных показателей преломления Δn оказалась отрицательной и пропорциональной градиенту скорости g .

На рис. 1, *a* представлена концентрационная зависимость величины $\Delta n/gc\eta_0$ для всех изученных фракций в бензоле. Здесь Δn — избыточное двойное лучепреломление (т.е. двойное лучепреломление раствора за вычетом эффекта чистого бензола), c — концентрация в $\text{г}/\text{см}^3$ и $\eta_0 = 0,65 \cdot 10^{-2}$ пуз — вязкость растворителя.

Экстраполяция кривых рис. 1, *a* к $c \rightarrow 0$ позволяет вычислить динамооптические постоянные фракций

$$[n] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta n}{gc\eta_0} \right)_{c \rightarrow 0}. \quad (1)$$

Значения $[n]$ приведены в 4-м столбце табл. 1. В 3-м столбце этой таблицы помещены величины характеристических вязкостей тех же фракций в бензole $[\eta]$, полученные экстраполяцией экспериментальных данных к условиям $g \rightarrow 0$. Последний столбец таблицы содержит отношения характеристических значений $[n]/[\eta]$ для всех фракций. Эти данные показывают, что $[n]/[\eta]$ практически не меняется с изменением молекулярного веса, оставаясь близкими к среднему значению $[n]/[\eta] = 1,2 \cdot 10^{-10}$.

Двойное лучепреломление фракций в этилацетате

Для получения сведений о форме молекулярных цепей ПБМА было исследовано динамическое двойное лучепреломление ряда фракций в этилацетате. Показатель преломления этого растворителя ($n_s = 1,372$) значительно отличается от показателя преломления полимера, что обеспечивает заметную роль эффекта формы [7,8] в наблюдаемом двойном лучепреломлении.

Как и в бензole, зависимость $\Delta n = f(g)$ в этилацетате для всех исследованных фракций оказывается линейной, однако знак двойного лучепреломления положительный. Последнее обстоятельство непосредственно указывает на значительную роль эффекта формы в наблюдавшейся анизотропии раствора. Зависимость величины $\Delta n/g\eta_0$ от концентрации представлена на рис. 1, б. В отличие от результатов, полученных в бензole для растворов в этилацетате, $\Delta n/g\eta_0$ убывает с ростом концентрации.

Такая зависимость обусловлена уменьшением анизотропии формы макромолекул с возрастанием концентрации и связанным с этим уменьшением оптической неоднородности раствора (оптическое взаимодействие [9]).

Характеристические значения двойного лучепреломления $[n]$, полученные экстраполяцией кривых рис. 1, б к условиям $c \rightarrow 0$ для фракций в этилацетате, приведены в 4-м столбце табл. 2. 3-й столбец таблицы содержит значения характеристических вязкостей $[\eta]$ фракций в этилацетате.

Величины $[n]/[\eta]$, представленные в 5-м столбце табл. 3, резко возрастают с ростом молекулярного веса фракций. Это свидетельствует о значительной роли эффекта формы в двойном лучепреломлении раствора.

Обсуждение результатов

Теория эффекта Максвелла в растворах полимеров, учитывающая, кроме собственной анизотропии макромолекул [10], также асимметрию их формы [1, 7, 8, 9], позволяет дать количественное объяснение всем изложенным выше экспериментальным данным.

Теория показывает, что измеряемая величина динамооптической постоянной $[n]$ является суммой двух членов: эффекта собственной анизотропии молекул $[n]_e$ и эффекта формы $[n]_f$:

$$[n] = [n]_e + [n]_f, \quad (2)$$

где

$$[n]_e = \frac{4\pi (n_s^2 + 2)^2}{45kTn_s} [\eta] (\alpha_1 - \alpha_2); \quad (3)$$

$$[n]_f = \frac{1}{120\pi\rho^2 RT} \cdot \frac{(n_k^2 - n_s^2)}{n_s^3} f(p) M. \quad (4)$$

Здесь n_k и n_s — показатели преломления полимера и растворителя, ρ — плотность полимера, M — его молекулярный вес, $f(p)$ — функция отношения p двух главных осей молекулярного клубка в растворе, $\alpha_1 - \alpha_2$ — разность двух главных поляризуемостей сегмента цепи.

В растворителе, где $n_k = n_s$, эффект формы отсутствует ($[n]_f = 0$) и $[n] = [n]_e$. Уравнение (3) показывает, что в этом случае величина $[n]/[\eta]$ не зависит от молекулярного веса и определяется разностью поляризумостей сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$. В наших опытах эти условия осуществляются для растворов в бензоле, где, как мы видели, $[n]/[\eta]$ сохраняет для всех фракций (5-й столбец табл. 1) постоянное значение, близкое — $1,2 \cdot 10^{-10}$.

Пользуясь этим значением, по уравнению (3) можно вычислить анизотропию сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$ цепи ПБМА. Вычисление дает $\alpha_1 - \alpha_2 = -14 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Наличие небольшой, но вполне отчетливо выраженной отрицательной анизотропии сегмента ПБМА становится вполне понятным, если принять во внимание значительную величину боковой эфирной группы в молекулярной цепи (рис. 2) ПБМА.

Эта группа заметно превосходит метильную группу полиметилметакрилата (ПММА, имеющего весьма незначительную положительную анизотропию [11]: $\alpha_1 - \alpha_2 = 3,9 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$), однако не столь велика и анизотропия, как фенильная группа полибутилфенилметакрилата (ПБФА, имеющего большую отрицательную анизотропию [3]: $\alpha_1 - \alpha_2 = -91,6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$).

Найденное экспериментально значение $\alpha_1 - \alpha_2$ для ПБМА можно сравнить с разностью двух главных поляризумостей его мономерного звена $a_{||} - a_{\perp}$ в направлениях, параллельном ($a_{||} = a_1$) и перпендикулярном ($a_{\perp} = \frac{1}{2}(a_2 + a_3)$), направлению цепи главных валентностей, a_1 , a_2 и a_3 — поляризумости мономерного звена ПБМА вдоль главных осей, направление которых указано на рис. 2. Величины a_1 , a_2 и a_3 могут быть вычислены по схеме тензорной аддитивности по известным значениям поляризумостей валентных связей молекулы.

Результаты вычислений, проводимых по схеме, описанной ранее [12], зависят от положенных в их основу предположений о степени заторможенности вращения вокруг валентных связей боковой бутильной группы (C_4H_9) молекулярной цепи. В табл. 3 приведены значения a_1 , a_2 , a_3

Таблица 3
Значения a_1 , a_2 , a_3 и $a_{||} - a_{\perp}$

Поляризумости мономерн. звена, в см^3	Жесткая транс-конфигурация	Вращение		
		O — C	C — C	OC и CC
$a_1 \cdot 10^{25}$	163,26	172,97	183,41	195,43
$a_2 \cdot 10^{25}$	194,06	194,57	186,60	190,87
$a_3 \cdot 10^{25}$	203,03	193,36	190,88	186,56
$(a_{ } - a_{\perp}) \cdot 10^{25}$	-35,2	-22	-5,3	+7

и соответственно $a_{||} - a_{\perp}$, соответствующие различным принятым моделям:

- 1) вполне жесткая транс-конфигурация мономерного звена;
- 2) наличие полной свободы вращения вокруг первой C — C-связи (соседней с C — O) в боковой группе;
- 3) наличие полной свободы вращения вокруг C — O-связи той же группы;
- 4) полная свобода вращения вокруг обеих этих связей. Последнее из этих предположений исключается, так как приходит к положительной

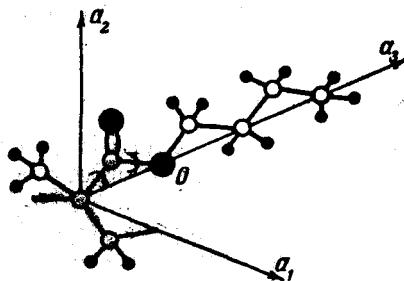


Рис. 2. Строение мономерного звена полибутилметакрилата

анизотропии мономерного звена ($a_{\parallel} - a_{\perp} = +7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$), что несогласно с экспериментально обнаруженной отрицательной анизотропией сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$. Первая из названных моделей (жесткая конфигурация) тоже должна быть исключена, так как соответствующая ей разность поляризуемостей мономерного звена в два с половиной раза превышает анизотропию сегмента. Наиболее вероятно, по-видимому, наличие известной (неполной) свободы вращения вокруг связей C—C и C—O, так как при такой структуре величина $a_{\parallel} - a_{\perp}$ может иметь разумное значение — быть в два-три раза меньше величины $\alpha_1 - \alpha_2$.

Таким образом, в отличие от ПММА [12], в боковых группах ПБМА наблюдается заметное торможение вращения вокруг связей, что, как и для ПБФМА [12], можно приписать взаимодействию больших эфирных групп, разделенных метиленовой группой.

Переходя к обсуждению результатов, полученных при изучении двойного лучепреломления ПБМА в этилацетате и используя уравнения (2) — (4), мы можем количественно определить величину эффекта формы.

Для этого, комбинируя (2) и (3), напишем:

$$[n]_f = [n] - [n]_e = [n] - \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45kTn_s} [\eta](\alpha_1 - \alpha_2). \quad (5)$$

Разность поляризуемостей сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$ экспериментально определяется из измерений в бензole при помощи (3):

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{[n]_0}{[\eta]_0} \frac{45kTn_s}{4\pi(n_0^2 + 2)^2}. \quad (6)$$

Индекс 0 указывает на то, что измерения сделаны в бензоле. Подстановка (6) в (5) дает:

$$[n]_f = [n] - [n]_0 \cdot \frac{[\eta]}{[\eta]_0} \frac{n_0}{n_s} \left(\frac{n_s^2 + 2}{n_0^2 + 2} \right)^2. \quad (7)$$

Формула (7) дает возможность определить характеристическое двойное лучепреломление формы $[n]_f$ для исследуемого образца в данном растворителе по экспериментальным значениям $[n]$, $[\eta]$, $[n]_0$ и $[\eta]_0$.

Найденные таким образом значения $[n]_f$ для фракций ПБМА в этилацетате приведены в 6-м столбце табл. 2 и представлены графически на рис. 3 как функция молекулярного веса.

За исключением наиболее высокомолекулярной фракции III¹, точки ложатся на прямую, проходящую через начало координат. Полученная экспериментально прямая пропорциональность $[n]_f$ и M следует из теоретического соотношения (4), в предположении, что степень асимметрии молекулярного клубка p не зависит от M .

Наклон прямой рис. 3 дает величину $f(p)$ уравнения (4), соответствующую значению $p = 2,4$. Эта величина, очевидно, является средним из значений p , полученных для разных фракций непосредственно из уравнения

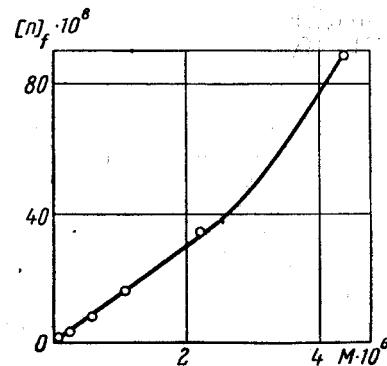


Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления формы от молекулярного веса для фракций ПБМА в этилацетате

¹ Выпадение этой фракции из общей закономерности, вероятно, связано с ошибками в определении M .

ния (4) подстановкой в него соответствующих значений $[n]_f$ и M (последний столбец табл. 2).

Найденная степень асимметрии p хорошо согласуется с величиной, предсказываемой статистической теорией конфигураций цепных молекул В. Куна.

Выводы

Изучалось динамическое двойное лучепреломление фракций полибутилметакрилата в бензоле и этилацетате.

Было установлено, что растворы фракций ПБМА в бензоле обладают отрицательным двойным лучепреломлением, величина которого соответствует разности поляризуемостей статистического сегмента ПБМА $\alpha_1 - \alpha_2 = -14 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Сравнение экспериментального значения $\alpha_1 - \alpha_2$ со значением $\alpha_1 - \alpha_2$, вычисленным для мономерного звена ПБМА в предположении свободы вращения вокруг различных связей, показывает, что в боковых группах ПБМА наблюдается заметное торможение вращения вокруг связей, что можно приписать взаимодействию больших эфирных групп, разделенных метиленовой группой.

Изучение двойного лучепреломления фракций ПБМА в этилацетате позволяет отделить эффект формы от эффекта собственной анизотропии и определить асимметрию молекулярного клубка p . Среднее значение p для всех исследованных фракций равно 2,4, что согласуется с величиной, получаемой в статистической теории Куна.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. V. N. Tsvetkov, J. Polymer Sci., 23, 151, 1957.
2. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Л. С. Мухина, Ж. эксперим. и теор. физ., 30, 649, 1956.
3. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Ж. техн. физ., 1959 (в печати).
4. S. N. Chinai, J. Polymer Sci., 21, 417, 1956.
5. Э. В. Фрисман и В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 23, 690, 1952.
6. Э. В. Фрисман и В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 25, 447, 1955.
7. В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман, Ж. эксперим. и теор. физ., 15, 351, 1945.
8. В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
9. E. V. Friesman, V. N. Tsvetkov, J. Polymer. Sci., 30, 297, 1958.
10. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 28, 1533, 1945.
11. В. Н. Цветков и С. Я. Магарик, Ж. физ. химии, 33, 835, 1959.
12. В. Н. Цветков и Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физ., 28, 97, 1958.
13. W. Kuhn, Kolloid. Zs., 68, 2, 1934.

FLOW BIREFRINGENCE OF POLYBUTYLMETHACRYLATE SOLUTIONS

V. N. Tsvetkov, S. Ya. Lyubina

Summary

The dynamic birefringence and intrinsic viscosity have been determined of a number of polybutylmethacrylate (PBMA) fractions (M from 0.06×10^6 to 8.5×10^6) in benzene and ethyl acetate. It has been found that the difference in polarizabilities of the statistical segment of PBMA $\alpha_1 - \alpha_2 = -14 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$. In contrast to polymethylmethacrylate considerable hindering of rotation around the bonds is observed in the side chains of PBMA, which may be ascribed to the interaction of the large ester groups separated by a methylene group. The degree of straightening out p of the molecular coil of PBMA has been determined, the mean value of p for all fractions being 2.4.