

**СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ ДВУХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ
ПОЛИСТИРОЛА В ИДЕАЛЬНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ**

I. ПОЛИ-2,5-ДИХЛОРСТИРОЛ

B. E. Эскин, K. Z. Гумаргалиева

Введение

Одним из важнейших объектов физико-химического исследования полимеров является вопрос о влиянии химического строения на гибкость полимерных цепей. В частности, значительный интерес представляет выяснение характера связи между структурой боковых групп полимерной цепи и внутренним вращением в них, а также гибкостью макромолекулярной цепи в целом. Экспериментальными методами изучения такой связи могут служить: определение оптической анизотропии макромолекул (двойное лучепреломление) в первом случае и размеров макромолекулярных клубков в растворе (светорассеяние) — во втором.

Более или менее систематические исследования в этой области ведутся с производными полиэфиров метакриловой кислоты и производными полистирола.

Изучение оптической анизотропии одно- и двухлорзамещенных полистиролов показало, что степень заторможенности вращения бензольных колец в этих полимерах зависит от расположения атомов хлора [1, 2]. В связи с этим представляется интерес выяснить, влияет ли введение и расположение атомов хлора на размеры макромолекулярных клубков полистирола, а следовательно, на их гибкость. Фрисман и Шалаева [3] на основании измерений светорассеяния и вязкости полидихлорстирола (ПДХС) в толуоле пришли к заключению, что существенного влияния на гибкость цепи при этом не наблюдается. Размеры клубков ПДХС в толуоле вычисляли из их характеристической вязкости $[\eta]$, так как сравнительно небольшой молекулярный вес использованного ими ПДХС ($6,6 \cdot 10^5$) не позволял определять размеры непосредственно по асимметрии светорассеяния. При сопоставлении размеров клубков существенно исключить взаимодействие с растворителем (различная степень набухания клубков), поэтому измерения следует проводить в идеальном растворителе. В последнем (при равенстве нулю второго вириального коэффициента A_2), согласно современным теоретическим представлениям, мы имеем дело с так называемыми «невозмущенными» размерами макромолекулярных клубков.

Полимер и растворитель

Исходный полимер был расфракционирован дробным осаждением метанолом из 1—1,5%-ных растворов в бензоле на девять фракций, восемь из которых были использованы в настоящей работе.

В качестве идеального растворителя была выбрана смесь этилацетата с этиловым спиртом (вес. отношение 15 : 1) при температуре 30,5°. Известно [4], что компоненты смешанного растворителя при измерении свето-

рассеяния растворов должны иметь достаточно близкие показатели преломления n_0^1 и n_0^2 , так чтобы имело место соотношение:

$$\Delta n_0 = (n_0^1 - n_0^2) \ll \frac{dn}{dc}, \quad (1)$$

где dn/dc — инкремент показателя преломления полимера в смешанном растворителе. В нашем случае $\Delta n_0 = 0,001$ при $dn/dc = 0,226$ и неравенство (1) было, таким образом, выполнено. Растворитель очищали многократной перегонкой в вакууме. Растворы для измерения светорассеяния обессыпливали центрифугированием в специальных стаканах с пружинным клапаном [5] в течение 30—40 мин. в поле ускорения 14 000 G. Разбавление производили в рабочей кювете.

Перед измерением вязкости растворы фильтровали через стеклянный фильтр.

Методика измерений

Светорассеяние растворов измеряли на визуальном круговом нефелометре, описанном ранее одним из авторов [5]. Измерения проводили со светом, длина волны которого составляла 5460 Å. Рабочий стандарт (мутное силикатное стекло) был калиброван по бензолу, для интенсивности рассеяния которого было принято значение $I_0 = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, представляющее собой среднюю величину из имеющихся в литературе так называемых «больших значений» [6].

Так как при использовании идеального растворителя имеет место дебаевская функция для углового распределения рассеяния макромолекулярного клубка [7, 8], измерения проводили известным методом асимметрии рассеяния [9]. При этом измеряли интенсивность рассеяния растворов под углами 45, 90 и 135°.

Каждый молекулярный вес $M' = M \cdot P(90^\circ)$ находили графической экстраполяцией к бесконечному разбавлению ($c \rightarrow 0$) по известному уравнению светорассеяния

$$\frac{cH}{I_{90}^u} = \frac{1}{MP(90^\circ)} + 2A_2c, \quad (2)$$

где M — молекулярный вес полимера, $P(90^\circ)$ — значение дебаевской функции рассеяния для угла 90°; c — концентрация раствора; I_{90}^u — избыточное рассеяние раствора под углом 90°; A_2 — второй вириальный коэффициент; H — оптическая постоянная раствора, равная

$$H = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_0 \cdot \lambda^4}. \quad (3)$$

Здесь N_0 — число Авогадро; λ — длина световой волны (в пустоте); n_0 — показатель преломления растворителя; dn/dc — инкремент показателя преломления полимера в данном растворителе.

Величину функции $P(90^\circ)$, необходимую для вычисления истинного молекулярного веса M , определяли по характеристической асимметрии (Z), в зависимости от которой $P(90^\circ)$ протабулирована [10].

Характеристическую асимметрию (Z) находили графической экстраполяцией к бесконечному разбавлению величины ($Z - 1$)⁻¹, где $Z = I_{45}^u / I_{135}^u$ асимметрия рассеяния раствора, поправленная на рассеяние чистого растворителя [9]. Величина отношения $(\bar{h}^2)^{1/2}/\lambda'$ среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулярного клубка $(\bar{h}^2)^{1/2}$ к длине световой волны в растворе λ' , в зависимости от (Z) также протабулирована [10]. Таким образом определяли размеры клубка $(\bar{h}^2)^{1/2}$. Инкремент показателя преломления $dn/dc = 0,226$ был измерен при температуре 30,5° на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной призмой в области малых концентраций, где зависимость показателя преломления раствора от концентрации полимера была линейной.

Вязкость растворов измеряли на вискозиметре типа Оствальда. Время течения растворителя составляло 65,7 сек. При этом поправка на кинетическую энергию была мала и не вводилась. Светорассеяние и вязкость растворов измеряли при температуре 30,5° с точностью термостатирования до 0,05°.

Результаты измерений

По наклону прямых на графиках концентрационной зависимости величины cH/I_{90}^n были определены вторые вириальные коэффициенты A_2 для одной из фракций при четырех температурах. Затем графической интерполяцией (рис. 1) была определена температура (30,5°), соответствующая $A_2 = 0$. Экстраполяция к нулевой концентрации величины cH/I_{90}^n для всей фракции представлена на рис. 2а, величины $(Z - 1)^{-1}$ на рис. 2, б. Независимость этих величин для всех фракций от концентрации c (параллельность прямых на графиках оси концентраций) соответствует равенству нулю второго вириального коэффициента A_2 при температуре измерений.

Результат вычисления по начальным ординатам прямых рис. 2, а, б молекулярного веса M и характеристической асимметрии (Z) приведен соответственно во 2-м и 4-м столбцах сводной таблицы результатов измерений.

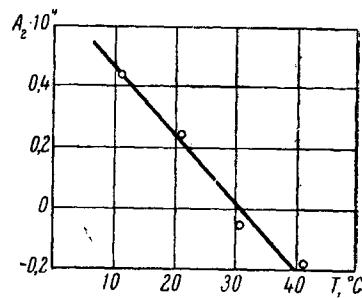


Рис. 1. Второй вириальный коэффициент A_2 фракции № 2 при различных температурах

столбцах сводной таблицы

Результаты измерений

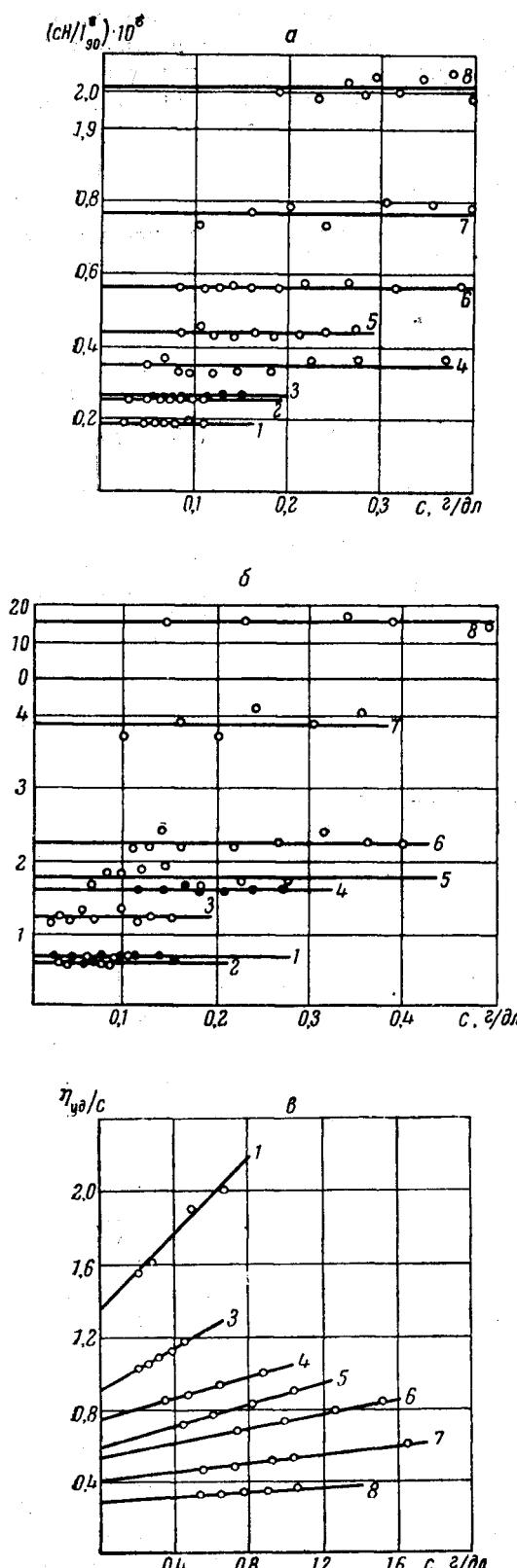
№ фракции	$M \cdot 10^{-6}$	$[\eta]$, dL/g	[Z]	$(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ Å	$(\bar{h}_{CB}^2)^{1/2}$ Å	$(\bar{h}_0^2/\bar{h}_{CB}^2)^{1/2}$	k'	$\Phi \cdot 10^{-21}$
1	13,2	1,35	2,67	2100	850	2,44	0,57	1,9
2	9,9	—	2,70	2120	740	2,86	—	—
3	6,2	0,90	1,84	1430	584	2,45	0,70	1,9
4	4,0	0,74	1,57	1180	470	2,51	0,53	1,8
5	3,3	0,59	1,63	1240	430	2,88	0,84	1,7
6	2,6	0,53	1,45	1050	377	2,78	0,67	1,8
7	1,5	0,40	1,26	800	290	2,75	0,74	1,7
8	0,5	0,28	1,07	410	168	2,44	0,82	2,1
ПС-I	1,15	—	1,27	770	324	2,37	—	—
ПС-II	0,91	—	1,18	660	288	2,29	—	—

Среднеквадратичные расстояния между концами клубков $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$, вычисленные по характеристической асимметрии (Z) — в 5-м столбце.

Результат измерения вязкости растворов представлен на рис. 2, в, а величины характеристической вязкости фракций $[\eta]$ — в 3-м столбце таблицы.

Обсуждение результатов

Из рис. 1 видно, что второй вириальный коэффициент A_2 в системе поли-2,5-дихлорстиrol — этилацетат — этанол убывает с ростом температуры. Специальные измерения изменения асимметрии рассеяния показали, что в температурном интервале, соответствующем измерениям A_2 на рис. 1 (11–41°), средние размеры макромолекулярных клубков монотонно уменьшаются на 15%. В бинарных системах полимер — растворитель A_2 обычно



возрастает с температурой. Аномальная температурная зависимость второго вириального коэффициента в данной тройной системе обусловлена, по нашему мнению, специфическим взаимодействием двух компонент растворителя. Спектроскопическое исследование (за которое авторы выражают свою благодарность В. Н. Никитину и Н. В. Михайловой, ИВС АН СССР) обнаруживает наличие водородной связи между молекулами этилацетата и этилового спирта в смеси этих двух жидкостей. При нагревании раствора часть таких связей рвется и освобождающиеся молекулы этилового спирта (являющегося осадителем) вступают во взаимодействие с молекулами полимера, вызывая соответствующее уменьшение второго вириального коэффициента раствора.

На рис. 3, а и б представлены в двойном логарифмическом масштабе зависимость характеристической вязкости фракций $[\eta]$ и размеров клубков $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ от молекулярного веса M . Экспериментальные точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые, проведенные по методу наименьшей суммы квадратов. Наклон прямых равен 0,50 с погрешностью 0,01.

Соответствующие соотношения имеют вид:

$$[\eta] = 3,55 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,50} (\text{дл/г}) \quad (4)$$

$$\text{и } (\bar{h}_0^2)^{1/2} = 0,63 \cdot M^{0,50} (\text{\AA}). \quad (5)$$

Экспоненты 0,50 в соотношениях (4) и (5) указывают на гауссовую структуру клубков поли-2,5-дихлорстиrola (ПДХС-2,5) в идеальном растворителе. Гидродинамическое поведение

Рис. 2, а, б, в. Зависимость величин $cH/I_90^H \cdot 10^6$ — (а); $(Z-1)^{-1}$ — (б) и η_{ud}/c (в) различных фракций ПДХС-2,5 от концентрации растворов. Цифры на кривых соответствуют номерам фракций

ПДХС-2,5 соответствует при этом случаю непротекаемых для растворителя клубков.

В 6-м столбце таблицы приведены величины среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулярных клубков $(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ для всех фракций, вычисленные в предположении свободного вращения вокруг валентных связей всех звеньев цепочки. При этом $(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ вычисляли по соотношению:

$$(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2} = 3,08 \sqrt{p} (\text{\AA}), \quad (6)$$

обычному для поливиниловых цепей [11]; здесь p — степень полимеризации.

В 7-м столбце таблицы приведено отношение $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ экспериментально полученных размеров клубков ПДХС-2,5 к размерам, определяемым свободным вращением звеньев. Величиной этого отношения $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ принято характеризовать степень гибкости макромолекулярных цепей линейных полимеров [11, 12]. Для фракций № 1, 3, 4 и 8 это отношение составляет 2,4—2,5, для фракций № 2, 5, 6 и 7 — 2,7—2,9. Поскольку средняя погрешность в определении размеров клубков по характеристической асимметрии составляет у нас 4—6 % (лишь для фракции № 8 с весьма малой асимметрией она достигает 10 %), это различие между фракциями нельзя объяснить ошибками при измерениях. Его следует отнести, по-видимому, за счет недостаточной монодисперсности фракций № 2, 5, 6 и 7. Это предположение находит подтверждение и в величинах коэффициента Φ соотношения Флори [11]

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M} \quad (7)$$

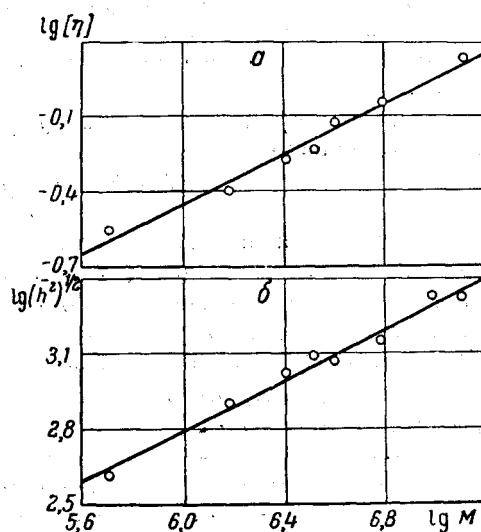


Рис. 3, a, б. Зависимость $\lg [\eta]$ — (a) и $\lg (\bar{h}_0^2)^{1/2}$ — (б) от $\lg M$ для фракций ПДХС-2,5

для соответствующих фракций, вычисленных по измеренным значениям $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$, $[\eta]$ и M . Для фракций № 1, 3, 4 и 8 коэффициенты Φ имеют обычную [11] величину $(1,8—2,1) \cdot 10^{21}$. Для фракций № 5, 6 и 7 коэффициенты Φ имеют величину $(1,0—1,2) \cdot 10^{21}$. Если учесть, что размеры клубков, определяемые методом светорассеяния, представляют собой Z — средние величины, а молекулярные веса M — средневесовые [13], малые значения Φ для фракций № 5, 6 и 7 можно объяснить только завышенными недостаточной монодисперсностью размерами клубков этих фракций.

Таким образом, величину $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ для ПДХС-2,5 следует определять по результатам, получаемым для фракций № 1, 3, 4 и 8. Для этих фракций средняя величина $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ составляет 2,46. С учетом точности определения $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ можно заключить, что для клубков ПДХС-2,5

$$(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2} = 2,45 \pm 0,10.$$

Если, пользуясь таким значением $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$, вычислить Φ для фракций № 5, 6 и 7 с поправкой на их полидисперсность, то получатся величины $(1,7 - 1,8) \cdot 10^{21}$, приведенные в 9-м столбце сводной таблицы результатов. Эти величины уже значительно ближе к обычным $\sim 2 \cdot 10^{21}$. При этом поправка на полидисперсность вводится умножением Φ , вычисляемым по соотношению (7), на множитель [14],

$$\left(\frac{M_z}{M_w} \right)^{1/2} = \left(\frac{\bar{h}_0^2}{\bar{h}_w^2} \right)^{1/2} = \left[\frac{\bar{h}_{0z}^2 / \bar{h}_{cb}^2}{\bar{h}_{0w}^2 / \bar{h}_{cb}^2} \right]^{1/2} = \left[\frac{\bar{h}_{0z}^2 / \bar{h}_{cb}^2}{2,45} \right]^{1/2}, \quad (8)$$

где в качестве $\bar{h}_{0z}^2 / \bar{h}_{cb}^2$ берутся соответствующие экспериментальные данные из 7-го столбца таблицы.

В 8-м столбце таблицы приведены значения коэффициентов k' в уравнении вязкости

$$\eta_{ud} / c = [\eta] + k' [\eta]^2 c. \quad (9)$$

Коэффициенты k' имеют величину 0,5—0,8, согласующуюся с полученной для полистирола в идеальных растворителях [15]. Однако в нашем случае систематического изменения k' с молекулярным весом не наблюдается.

Известно [16], что в качестве $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ для полистирола можно взять среднюю величину

$$(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2} = 2,30 \pm 0,10. \quad (10)$$

Мы измерили на нашей установке молекулярные веса и размеры клубков для двух узких фракций полистирола. Результат представлен в двух последних строках таблицы результатов измерений. Он согласуется с величиной $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2} = 2,3 \pm 0,1$, выведенной для полистирола в [15] как среднее из измерений различных авторов.

Таким образом, относительные размеры клубков $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2} = 2,45$ ПДХС-2,5 в идеальном растворителе лишь весьма незначительно ($\approx 5\%$) превосходят относительные размеры клубков полистирола.

Указанным относительным размерам клубков ПДХС отвечает следующее соотношение между невозмущенными размерами $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ и молекулярным весом:

$$(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 0,57 \cdot M^{0.5} (\text{\AA}). \quad (11)$$

В заключение авторы пользуются случаем выразить свою признательность А. В. Голубевой (НИИПП, Ленинград) за предоставленный нам образец полимера и В. Н. Цветкову — за интерес, проявленный к этой работе.

Выводы

1. Измерено светорассеяние и вязкость восьми фракций ПДХС-2,5 в идеальном растворителе. Определены молекулярные веса фракций и размеры клубков в растворе.

2. В интервале молекулярных весов $(0,5 - 13,2) \cdot 10^6$ установлены соотношения между характеристической вязкостью фракций $[\eta]$, их молекулярным весом M и средними размерами клубков $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$:

$$[\eta] = 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.50} \text{ и } (\bar{h}_0^2)^{1/2} = 0,57 \cdot M^{0.50} (\text{\AA}).$$

3. Установлено, что введение атомов хлора в бензольные кольца цепей полистирола в 2,5-положении приводит к весьма незначительному увеличению ($\approx 5\%$) невозмущенных относительных размеров цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввон, И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., 1, 1407, 1959.
2. Э. Б. Фрисман, Л. Ф. Шалаева, Докл. АН СССР, 101, 907, 1955.
3. R. H. Ewart, C. P. Roe, R. Debye, McCartney, J. Chem. phys., 14, 687, 1946.
4. В. Е. Эскин, Визуальный круговой нифелометр, Изд. ФВИНИТИ, М., 1959.
5. D. K. Carpenter, W. R. Krigbaum, J. chem. phys., 24, 1041, 1956.
6. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 31, 1091, 1957.
7. В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 1, 138, 1959.
8. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксп. и теорет. физики, 26, 351, 1954.
9. P. Doty, R. F. Steiner, J. chem. phys., 18, 1211, 1950.
10. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
11. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 28, 213, 1958.
12. B. H. Zimm, J. chem. phys., 16, 1099, 1948.
13. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики, 29, 1117, 1959.
14. A. R. Shultz, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 15, 231, 1955.
15. W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, J. phys. chem., 59, 1166, 1955.

**THE LIGHT SCATTERING AND VISCOSITY OF DICHLOROSUBSTITUTED
POLYSTYRENE IN AN IDEAL SOLVENT. I. POLY-2,5-DICHLOROSTYRENE**

V. E. Eskin, K. Z. Gumargalieva

S u m m a r y

The light scattering and viscosity of 8 polydichlorostyrene fractions (M ranging from 0.5×10^6 to 13×10^6) in an ideal solvent have been measured. The molecular weights and unperturbed coil sizes have been determined. The latter exceed only insignificantly ($\approx 5\%$) the size of polystyrene coils of equal degree of polymerization. The dependence of $[\eta]$ and \bar{h}_0^2 upon M is that holding in general for non-flowing Gaussian coils.