

**СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ
ПОЛИ- β -ВИНИЛНАФТАЛИНА В ИДЕАЛЬНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ**

В. Е. Эскин, О. З. Короткина

Введение

Известно, что определение размеров полимерных клубков в растворе можно использовать для суждения о степени гибкости их молекулярных цепей [1]. Чтобы избежать при этом искажающего влияния взаимодействия с растворителем (различная степень набухания клубков), желательно определять размеры в идеальном растворителе [1, 2].

В статье [3] были даны результаты исследования светорассеяния и вязкости поли- β -винилнафталина (ПВН) в хорошем растворителе — бензоле. Полученные при этом размеры клубков ПВН в бензоле значительно превосходили обычные размеры поливиниловых цепей в растворе. На этом основании был сделан вывод о значительной жесткости цепей ПВН сравнительно с цепями полистирола. Однако невозмущенные размеры клубков не были установлены экспериментально, а вычислялись по теоретическим соотношениям.

В настоящей работе проведено исследование фракций ПВН в идеальном растворителе.

Полимер и растворитель

Как сообщалось [3], исходный образец ПВН был расфракционирован на 13 фракций, большая часть которых использовалась в цитируемой работе. Для получения более узких фракций каждые 3—4 соседние фракции были сгруппированы и расфракционированы еще раз. Таким путем было вновь получено 19 фракций, восемь из которых использовано в настоящей работе.

В качестве идеального растворителя мы применили смесь толуола с декалином в отношении 1 : 1,3 (по весу) при температуре 30,2°. Разность показателей преломления двух компонент раствора составляла 0,013, что при общем инкременте показателя преломления ПВН в смешанном растворителе $dn/dc = 0,176$ вполне допустимо [4].

Растворитель очищали многократной перегонкой в вакууме. Растворы полимера перед измерением светорассеяния обеспыливали центрифугированием в специальных стаканах с пружинным клапаном [5] в течение 40 мин. в поле ускорения 14000 G. Разбавление производили в рабочей кювете. Перед измерением вязкости растворы фильтровали через стеклянный фильтр.

Методика измерений

Светорассеяние растворов измеряли на фотоэлектрическом нефелометре, описанном ранее одним из авторов [6]. Длина световой волны составляла 5460 Å. В качестве рабочего стандарта при измерениях использовали цилиндрический блок мутного силикатного стекла. Для калиб-

ровки последнего опорной величиной была принята интенсивность рассеяния бензола при 20° : $I_0 = 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ [7]. Измерения производили известным методом асимметрии рассеяния [8], вполне надежным в идеальном растворителе, где функция углового распределения рассеяния имеет неискаженную форму [9, 10].

Характеристические значения cH/I_{90}^n и $(Z - 1)^{-1}$ (здесь H — оптическая постоянная раствора; c — его концентрация; I_{90}^n — избыточная интенсивность рассеяния раствора под углом 90° ; $Z I_{45}^n / I_{135}^n$ — асимметрия рассеяния раствора) определяли графической экстраполяцией к $c = 0$ результатов измерений, как правило, при 8—10 концентрациях. Вычисления производили на основе таблиц, приведенных в работе [11].

Инкремент показателя преломления $dn/dc = 0,176$ был измерен при температуре $30,2^\circ$ на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной призмой.

Вязкость растворов измеряли на вискозиметре типа Оствальда. Время течения растворителя составляло 90,0 сек. Поправка на кинетическую энергию была мала и не вводилась.

При измерениях растворы термостатировали с точностью до $0,05^\circ$. Термостат и кювета, использованные на фотоэлектрическом нефелометре, были те же, что описаны с визуальным круговым нефелометром [5].

Экспериментальные результаты

Для одной из фракций ПВН второй вириальный коэффициент был измерен по светорассеянию при четырех температурах. Графической интерполяцией (рис. 1) была определена температура, соответствующая $A_2 = 0$ ($30,2^\circ$).

На рис. 2, а и б представлена экстраполяция к нулевой концентрации величин cH/I_{90}^n и $(Z - 1)^{-1}$ для всех фракций. Параллельность прямых этих графиков оси концентраций подтверждает, что измерения велись в условиях равенства нулю второго вириального коэффициента растворов A_2 .

Во 2-м и 4-м столбцах сводной таблицы результатов измерений приведены молекулярные веса M и характеристическая асимметрия рассеяния $|Z|$, полученные при помощи рис. 2, а и б. Среднеквадратичные расстояния $(\bar{r}_0^2)^{1/2}$ между концами клубков для всех фракций, вычисленные по характеристической асимметрии $|Z|$, приведены в 5-м столбце таблицы.

Результат измерения вязкости растворов представлен на рис. 2, в, а величина характеристической вязкости фракций $[\eta]_0$ в 3-м столбце таблицы.

Обсуждение результатов

На рис. 3, а представлена в двойном логарифмическом масштабе зависимость характеристической вязкости $[\eta]_0$ фракций ПВН в идеальном растворителе от молекулярного веса M .

Точки для всех фракций, кроме наиболее низкомолекулярной, хорошо укладываются на прямую с наклоном 0,50. Соответствующее соотношение между $[\eta]_0$ и M имеет вид:

$$[\eta]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,50} \text{ дЛ/г.} \quad (1)$$

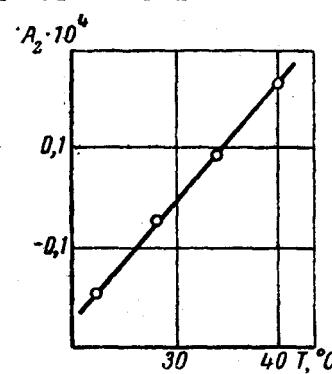


Рис. 1. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 растворов ПВН от температуры

На рис. 3, б в двойном логарифмическом масштабе изображена зависимость размеров клубков $(\bar{h}^2)^{1/2}$ фракций ПВН от молекулярного веса M в бензоле [3] (пунктир) и в идеальном растворителе (сплошная прямая).

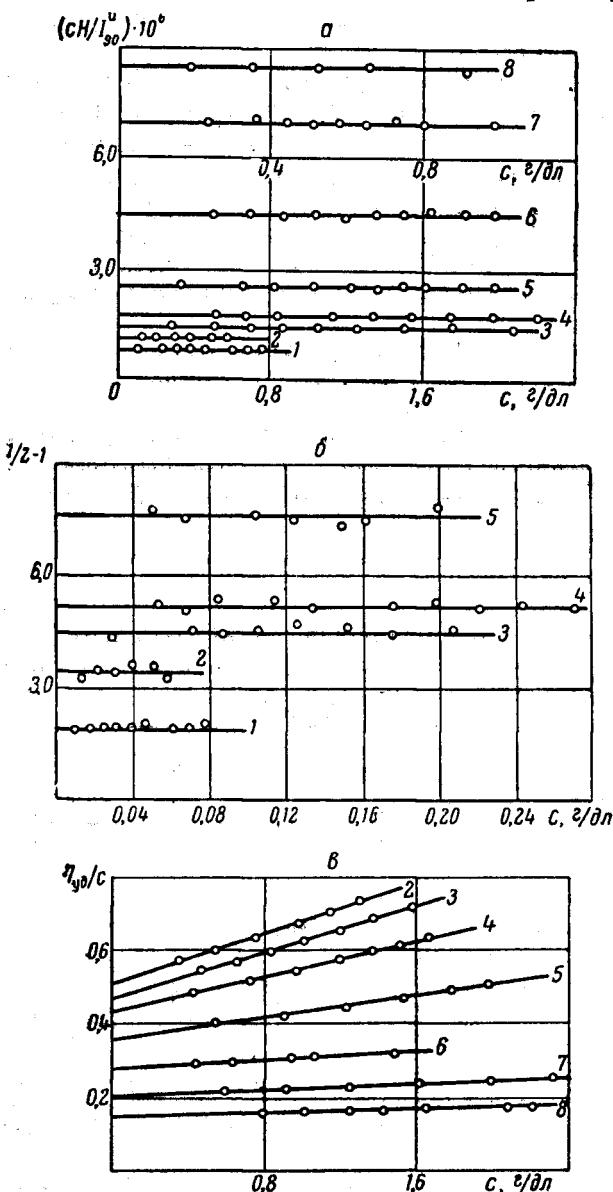


Рис. 2, а, б, в. Зависимость величин cH / I_{90}^u
(а); $(Z - 1)^{-1}$ (б) и $\eta_{уд} / c$ (в) для
растворов фракций ПВН от концентрации c

где $[\eta]$ — величина характеристической вязкости в бензоле. При этом, действительно, оказалось, что в интервале молекулярных весов, соответствующем точкам на пунктирной прямой рис. 3, б, α практически не меняется с молекулярным весом (1,16—1,24).

Вместе с тем в работе [3] было установлено, что характеристическая вязкость ПВН в бензоле $[\eta]$ пропорциональна $M^{0.8}$. Для обычных полимеров (типа полистирола), клубок которых можно считать непротекаемым

наклон прямых графика в обоих случаях 0,50. Таким образом, как в бензоле, так и в идеальном растворителе среднеквадратичные размеры клубков ПВН (в исследованном интервале молекулярных весов) пропорциональны корню квадратному из молекулярного веса. Тем самым структура клубков подчинена гауссовой статистике, которая неискажается разбуханием клубков при переходе от идеального растворителя к бензолу. Так как для размеров клубков в хорошем растворителе $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и идеальном растворителе $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ имеют место [1] соотношения:

$$(\bar{h}_0^2)^{1/2} = C \cdot M^{0.5} \quad (2)$$

и

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \alpha \cdot (\bar{h}_0^2)^{1/2}, \quad (3)$$

то гауссовость статистики клубков ПВН в бензоле означает, что коэффициент разбухания клубков α не должен зависеть от молекулярного веса. Для ряда фракций, использованных в работе [3], нами была измерена характеристическая вязкость в идеальном растворителе $[\eta]_0$ и вычислено α по соотношению [1]

$$\alpha = ([\eta] / [\eta]_0)^{1/2}, \quad (4)$$

для растворителя [1], экспоненте 0,8 в соотношении $[\eta] \sim M^{0.8}$ соответствует экспонента 0,6 в соотношении $(\bar{h}^2)^{1/2} \sim M^{0.6}$, если учсть, что [1]:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (5)$$

и

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = C' M^{(1+a)/2}. \quad (6)$$

Так как для ПВН в бензole $(\bar{h}^2)^{1/2} \sim M^{0.5}$, то экспоненту 0,8 в $[\eta] \sim M^{0.8}$ следует, по-видимому, приписать частичной протекаемости клубков ПВН. Измерения коэффициентов поступательной диффузии D для ПВН в бензоле привели к зависимости $D \sim M^{-0.6}$, что согласуется с измерениями вязкости и предположением о частичной протекаемости клубков ПВН¹.

Результаты измерений

№ фракции	$M \cdot 10^{-6}$	$[\eta]$, дл/г	[Z]	$(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ (Å)	$(\bar{h}_{CB}^2)^{1/2}$ (Å)	$\left(\frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_{CB}^2}\right)^{1/2}$	$\Phi \cdot 10^{-21}$
1	1,57	0,63	1,51	1030	312	3,3	0,91
2	1,00	0,50	1,29	790	250	3,2	1,00
3	0,78	0,46	1,23	700	220	3,2	1,00
4	0,64	0,42	1,19	640	198	3,2	1,00
5	0,43	0,35	1,13	540	163	3,3	0,96
6	0,24	0,27	1,08	400	120	3,3	1,00
7	0,16	0,20	—	—	—	—	—
8	0,12	0,14	—	—	—	—	—

Соотношение (6), справедливое для непротекаемых клубков для ПВН в бензоле, таким образом, не имеет места. В то же время соотношение (6) выполняется для ПВН в идеальном растворителе, где $a = 0,5$.

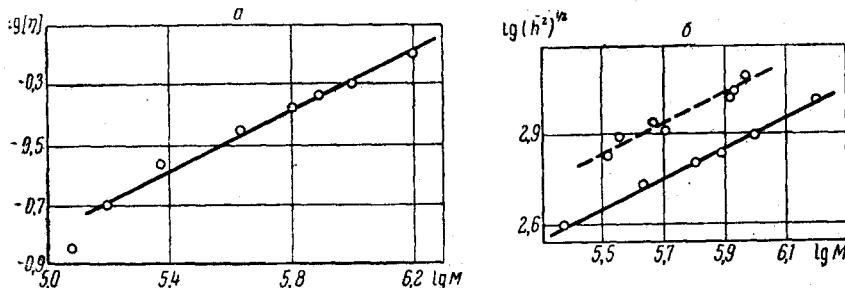


Рис. 3, а, б. Зависимость $\lg [\eta]$ (а) и $\lg (\bar{h}^2)^{1/2}$ (б) от $\lg M$ для фракций ПВН в бензоле (пунктир) и в идеальном растворителе (сплошные линии)

Из рис. 3, б можно получить следующие соотношения для размеров клубков ПВН в бензоле $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и в идеальном растворителе $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$:

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = 1,2 \cdot M^{0.5} (\text{Å}) \quad (8)$$

и

$$(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 0,81 \cdot M^{0.5} (\text{Å}). \quad (9)$$

Из (8) и (9) следует

$$\alpha = (\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2} = 1,5. \quad (10)$$

Из измерения характеристической вязкости в тех же двух растворителях, как уже упоминалось, следует, что

$$\alpha = ([\eta] / [\eta]_0)^{1/2} \approx 1,2. \quad (11)$$

¹ Измерения D проведены С. И. Клениным в лаборатории растворов полимеров ИВС АН СССР.

Как видим, величина коэффициента разбухания клубков α , совпадающая при вычислении из (3) и (4) для обычных гибких цепных полимеров, оказывается для ПВН различной. Причина заключается в том, что при переходе от идеального к хорошему растворителю вращательное трение клубков ПВН (вязкость) возрастает значительно слабее, чем их размеры.

В 6-м столбце таблицы указаны среднеквадратичные размеры $(\bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2}$ клубков ПВН, вычисленные в предположении о свободном вращении всех звеньев цепочки по соотношению

$$(\bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2} = 3,08 \sqrt{p} (\text{\AA}), \quad (12)$$

обычно применяемому [1] для поливиниловых цепей (p — степень полимеризации).

В 7-м столбце дано отношение невозмущенных размеров клубков в идеальном растворителе к размерам, определяемым свободным вращением звеньев $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2}$. Величиной этого отношения принято [1, 2] характеризовать степень гибкости полимерных цепей. Для полистирола $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2} = 2,3$ [12], для ПВН мы получили в настоящей работе $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2} = 3,2$. Для сравнения укажем, что для полизобутилена это отношение равно 1,8, а для жестких цепей тринитроцеллюлозы оно равно 4,2 [2].

Таким образом, по относительным невозмущенным размерам своих клубков ПВН занимает промежуточное положение между полимерами с гибкой и жесткой цепью. Однако жесткость его цепей еще не оказывается на их структурных свойствах, проявляющихся в угловом распределении рассеянного света так, как это имеет место для ряда полимеров с жесткой цепью [13, 14]. В работе [3] мы установили, что даже в хорошем растворителе — бензole — угловое распределение рассеяния растворов ПВН не обнаруживает существенных отклонений от классической дебаевской формы. В связи с этими соображениями нам представляется целесообразным отнести макромолекулы ПВН к разряду полужестких цепей, гидродинамическое поведение которых требует специального теоретического рассмотрения.

В предыдущей работе [3] мы вычисляли $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2}$ для ПВН по данным измерений в бензole, используя теоретические соотношения из работ [15] и [16]. При этом мы получили в среднем величину 4,6 вместо 3,2—3,3 (по измерениям непосредственно в идеальном растворителе). Это показывает, что использованные нами соотношения между величинами $[\eta]$, $[\eta]_0$, Φ , A_2 и M из цитированных работ неприменимы для полужестких цепей с аномальным гидродинамическим поведением. Вычисление невозмущенных размеров клубков $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ из характеристической вязкости в идеальном растворителе $[\eta]_0$ по соотношению

$$[\eta]_0 = \Phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M} \quad (11')$$

также невозможно при использовании коэффициента Φ для гибких полимерных цепей.

Константа k' в уравнении вязкости

$$\eta_{\text{уд}} / c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (12')$$

для фракций ПВН в идеальном растворителе имеет величину 0,5—0,8, обычную для цепных молекул в идеальном растворителе [17, 18].

К аномальным гидродинамическим свойствам полужестких цепей ПВН, указанным выше, следует отнести еще малую величину коэффициента Φ в известном соотношении Флори [1]:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M} \quad (13)$$

не только в хорошем, но и в идеальном растворителе. Как указано в 8-м столбце таблицы, Φ для ПВН в идеальном растворителе $\approx 1 \cdot 10^{21}$ вместо $2 \cdot 10^{21}$ для полимеров с гибкой цепью (теоретическое значение $\Phi = 2,8 \cdot 10^{21}$ еще выше). Отсюда следует, что трение полужесткой макромолекулы при вязком течении раствора возрастает значительно медленнее, чем ее размеры (сравнительно с гибкой макромолекулой той же степени полимеризации). Причина этого явления, как нам кажется, может лежать в структурных особенностях, в частности в иной асимметрии формы полужесткой макромолекулы. Цветков и Штеникова установили, что асимметрия формы клубков этилцеллюлозы в растворе значительно больше, чем для полимеров с гибкой цепью (по величине эффекта формы в динамическом двойном лучепреломлении). В то же время известно, что экспонента a в соотношении (5) для производных целлюлозы имеет большую ($\approx 1,0$) величину [19], обусловленную высокой степенью протекаемости жестких и рыхлых клубков.

При переходе к хорошему растворителю (бензолу) размеры клубков ПВН возрастают в 1,5 раза, а величина коэффициента Φ уменьшается до $\approx 0,5 \cdot 10^{21}$ [3]. При этом клубки из не протекаемых для растворителя ($[\eta]_0 \sim M^{0,5}$) становятся частично протекаемыми ($[\eta] \sim M^{0,8}$). Мы видим, таким образом, что и в идеальном и в хорошем растворителе полужесткие клубки ПВН проявляют необычные гидродинамические свойства, для полного объяснения которых требуются как дополнительный экспериментальный материал (динамическое двупреломление, диффузия в идеальном растворителе, седиментация), так и специальная теоретическая разработка вопроса.

В заключение авторы сердечно благодарят В. Н. Цветкова за интерес к этой работе и О. Б. Птицына за весьма полезную дискуссию.

Выводы

1. Измерены светорассеяние и вязкость восьми фракций ПВН в идеальном растворителе ($A_2 = 0$). Определены молекулярные веса фракций и средние размеры клубков в растворе.

2. Невозмущенные размеры клубков ПВН в 1,4 раза превосходят размеры клубков полистирола равной степени полимеризации. Таким образом, замена в боковых группах цепочки полистирола бензольного кольца нафталиновым бициклом значительно увеличивает термодинамическую жесткость макромолекулы.

3. Сопоставление размеров клубков и характеристической вязкости ПВН в бензole и в идеальном растворителе обнаруживает необычные гидродинамические свойства полужестких цепей поливинилнафтилина.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N.Y., 1953.
2. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 28, 213, 1958.
3. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., 1, 1580, 1959.
4. R. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debue, McCartney, J. chem. phys., 14, 687, 1946.

5. В. Е. Эскин, Визуальный круговой нефелометр, Изд. ФВИНИТИ, М., 1959.
 6. В. Е. Эскин, Ж. техн. физики, 28, 1459, 1958.
 7. D. K. Сагрентер, W. R. Krigbaum, J. chem. phys., 24, 1041, 1956.
 8. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Калистов, Ж. эксп. теорет. физики, 26, 351, 1954.
 9. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 31, 1091, 1957.
 10. В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 1, 138, 1959.
 11. P. Doty, R. F. Steinberg, J. chem. phys., 18, 1211, 1950.
 12. W. R. Krigbaum, D. K. Сагрентер, J. phys. chem., 59, 1166, 1955.
 13. A. Peterlin, Mackromolek Chem., 9, 224, 1953.
 14. J. Jr. Hermans, J. J. Hermans, J. phys. chem., 62, 1543, 1958.
 15. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 18, 315, 1955.
 16. T. A. Orofino, P. J. Flory, J. chem. phys., 26, 1067, 1957.
 17. A. R. Shultz, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 15, 231, 1955.
 18. В. Е. Эскин, К. З. Гумаргалиева, Высокомолек. соед., 2, 265, 1960.
 19. M. M. Huique, D. A. Gorling, S. G. Mason, Canad. chem., I, 36, 952, 1958.
-

**THE LIGHT SCATTERING AND VISCOSITY OF POLY- β -VINYLNAPHTHALENE
IN AN IDEAL SOLVENT**

V. E. Eskin, O. Z. Korotkina

S u m m a r y

The light scattering and viscosity of 8 poly- β -vinylnaphthalene fractions in an ideal solvent have been measured. The molecular weights and unperturbed coil sizes have been determined. The latter exceed the sizes of polystyrene coils of the same degree of polymerization by 1.4 times. The enhanced thermodynamical stiffness of the chains is due to the unusual hydrodynamic properties of polyvinylnaphthalene, in particular the low value of the Φ coefficient in Flory's equation, both in the case of a good and of an ideal solvent.