

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ  
ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИСТИРОЛА

Э. В. Фрисман, А. М. Марциновский, Н. А. Домничева

Изучение двойного лучепреломления в потоке растворов полимеров позволяет определить разность поляризуемостей сегмента ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) [1]:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{45n_s kT}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} \cdot \frac{[n]}{[\eta]} \quad (1)$$

Здесь  $[n]/[\eta]$  — отношение динамооптической постоянной к характеристической вязкости образца в данном растворителе;  $n_s$  — показатель преломления растворителя;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Пользуясь схемой тензорной аддитивности поляризуемостей связей, можно вычислить оптическую анизотропию ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ) мономерного звена макромолекулы. При этом,  $a_{\parallel} = a_1$  и  $a_{\perp} = \frac{1}{2}(a_2 + a_3)$  — соответственно поляризуемости мономерного звена вдоль молекулярной цепи и перпендикулярно к ней.

Сравнение экспериментального значения анизотропии сегмента с теоретическим значением анизотропии мономерного звена позволяет судить о структуре молекулярной цепи [2, 3]. Оптическая анизотропия макромолекулы полистирола в основном определяется наличием в ней бензольных колец. Поэтому значения ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) и ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ) зависят от положения плоскости бензольных колец относительно цепи главных валентностей.

Вычисление [4] ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ) для случаев перпендикулярной ориентации плоскости бензольного кольца и свободного вращения вокруг С—С-связи дает значения ( $-53 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ) и ( $-9 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ )<sup>1</sup>. Отношение экспериментальной величины ( $\alpha_1 - \alpha_2 \approx -150 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ) для полистирола [5—8] к вычисленной величине ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ) характеризует число мономерных звеньев  $S_1$  в оптическом сегменте, т. е. «оптическую жесткость» полимерной цепи.

Однако для двух крайних значений ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ )  $S_1$  получается либо очень малым, либо очень большим в сравнении со значением  $S_2$  для геометрического сегмента. Поэтому надо полагать, что бензольные кольца обладают некоторой свободой вращения относительно С—С-связи.

Если принять  $S_1 = S_2 = S$  [1, 9] и воспользоваться значением  $S$  из изучения геометрических параметров цепи и величиной ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ), то можно определить экспериментальное значение ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ )<sub>э, которое при сравнении с вычисленной разностью поляризуемостей мономерного звена позволяет определить степень заторможенности вращения бензольных колец в молекуле полистирола.</sub>

Исследование светорассеяния в растворах хлорзамещенных полистирола [10, 11] показало, что введение тяжелых атомов в бензольное

<sup>1</sup> Вычисление ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ) для параллельной ориентации плоскости бензольного кольца не имеет смысла, так как при этом получается положительная анизотропия.

кольцо не влияет на жесткость основной цепи, т. е. не изменяет числа мономерных звеньев в сегменте. Оптическая же анизотропия ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) таких цепей имеет значительно большее значение, чем у полистирола, что вызвано, следовательно, возрастанием величины ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ). Изменение ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ) обусловлено прежде всего изменением анизотропии боковой группы. Кроме того, можно предположить, что замещение водородных атомов в бензольном кольце другими атомами может изменить характер вращения боковых групп.

Сравнение экспериментальных значений ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) с вычисленными величинами ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ) позволит решить вопрос о том, какая из указанных причин играет большую роль.

### Метод исследования. Образцы

Оптическую анизотропию определяли из изучения двойного лучепреломления растворов полимеров.

Измерения производили в универсальном динамооптиметре с рабочей длиной  $l = 10$  см и зазором  $\Delta r = 0,085$  см. Величину двойного лучепреломления определяли полутеневым слюдяным компенсатором  $0,016 \lambda$  ( $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ ). Конструкция прибора и схема установки описаны в ряде работ [12—14]. Для стабилизации температуры использовали термостат типа ТС-15.

Были изучены растворы двух фракций и одного нефракционированного образца поли-*n*-хлорстирола, нефракционированного поли-2,5-дихлорстирола, нефракционированного поли-2,5-диметилстирола. Для сравнения исследованы также растворы фракций полистирола.

Таблица 1

Характеристические значения вязкости и двойного лучепреломления производных полистирола в бромформе и оптическая анизотропия изученных образцов

Полимер	$[\eta], \text{ см}^3/\text{г}$	$\frac{[\eta]}{[\eta]} \cdot 10^3$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}, \text{ см}^2$	$\left[ \frac{\Delta n}{g (\eta - \eta_0)} \right]_{g \rightarrow 0} \cdot 10^4$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}, \text{ см}^2$
Поли- <i>n</i> -хлорстирол:					
Образец I	89				
» II	103	-2,50	-280	-2,50	-280
Фракция IX	80				
Поли-2,5-дихлорстирол	170	-2,40	-269	-2,37	-264
Поли-2,5-диметилстирол	81,5	-1,59	-178	-1,59	-178
Полистирол	125	-1,36	-152	-1,42	-159

Использование бромформа в качестве растворителя для всех образцов дает пренебрежимо малое значение эффекта формы [13, 15—18] и обеспечивает возможность определения ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) по измеренным значениям  $[\eta]/[\eta]$  согласно уравнению (1).

Определены характеристические вязкости всех образцов в бромформе, которые приведены во втором столбце табл. 1.

### Результаты измерений

Растворы всех исследованных образцов в бромформе имеют отрицательное двойное лучепреломление, величина которого  $\Delta l$  возрастает пропорционально градиенту скорости  $g$ .

В качестве примера на рис. 1 и 2 даны рабочие кривые  $\Delta n = f(g)$  для растворов фракции поли-*n*-хлорстирола и поли-2,5-дихлорстирола различных концентраций.

Динамооптические постоянные:

$$[n] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} [n]^* = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \left( \frac{\Delta n}{gc\eta_0} \right)$$

( $\eta_0$  — вязкость растворителя;  $\Delta n$  — избыточное двойное лучепреломление) можно найти из графиков  $\lim [n]^* = F(c)$ . Однако мы предпочли

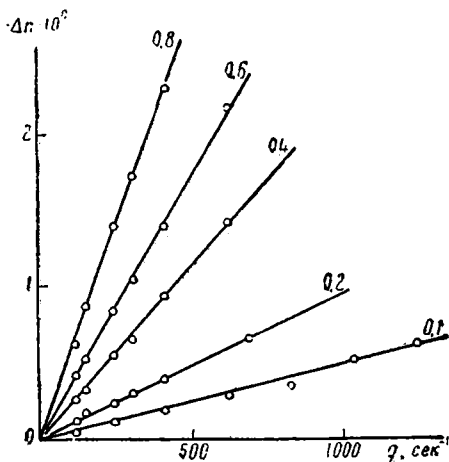


Рис. 1

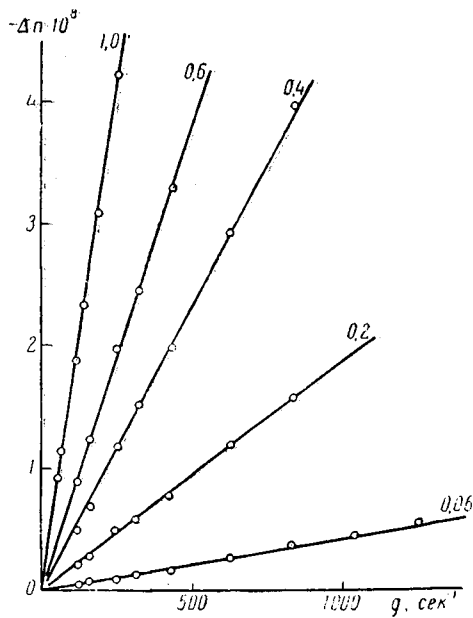


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\Delta n = f(g)$  для растворов фракции поли-*n*-хлорстирола в бромформе

Цифры у прямых указывают концентрацию растворов в г/100 см³

Рис. 2. Зависимость  $\Delta n = f(g)$  для растворов поли-2,5-дихлорстирола в бромформе

Цифры у прямых указывают концентрацию растворов в г/100 см³

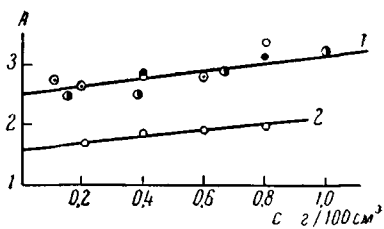


Рис. 3

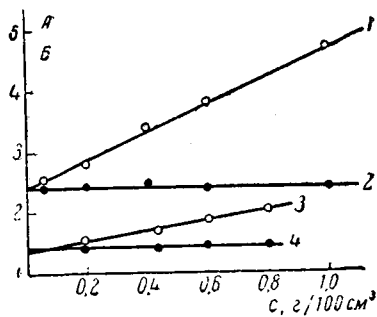


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $(\Delta n / gc\eta_0)_{g \rightarrow 0} \cdot 1/[\eta] \cdot 10^9 (A) = f(c)$  для растворов всех исследованных образцов поли-*n*-хлорстирола (1) и поли-2,5-диметилстирола (2) в бромформе

Рис. 4. Зависимости  $(\Delta n / gc\eta_0)_{g \rightarrow 0} \cdot 1/[\eta] \cdot 10^9 (A) = f(c)$  и  $[\Delta n / g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0} \cdot 10^9 (B) = f(c)$  для растворов поли-2,5-дихлорстирола (1, 2) и полистирола (3, 4) в бромформе

привести концентрационную зависимость величины  $\lim_{g \rightarrow 0} [n]^*/[\eta]$ , пропорциональной оптической анизотропии сегмента. Указанная зависимость изображена на рис. 3 для всех исследованных образцов поли-*n*-хлорстирола и поли-2,5-диметилстирола и на рис. 4 для поли-2,5-дихлорстирола и полистирола.

По экспериментальным величинам  $[n]/[\eta]$  были определены значения  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , которые приведены в четвертом столбце табл. 1.

Как указывалось раньше [8], для определения оптической анизотропии сегмента можно также воспользоваться методом Петерлина [19, 20], согласно которому отношение приведенных значений двойного лучепреломления и вязкости  $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$  ( $\eta$  — вязкость раствора) остается постоянным для всех концентраций раствора. Зависимости  $\Delta n/g(\eta - \eta_0) = F(c)$ , изображенные на рис. 4 и 5, показывают, что для всех образцов точки хорошо ложатся на прямые, параллельные оси концентраций.

Определенные таким методом [8] значения  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , одинаковые для всех концентраций растворов, даны в табл. 1 (столбец 6).

Из таблицы видно, что оба метода дают хорошо согласующиеся величины.

### Обсуждение результатов

Простые соображения показывают, что число мономерных звеньев  $S$  в сегменте пропорционально отношению  $\bar{h}_0^2 / \bar{h}^2$ , где  $\bar{h}_0^2$  — среднее квадратичное расстояние между концами цепи в идеальном растворителе, а  $\bar{h}^2$  — такая же величина для цепи Эйринга [21].

Если воспользоваться значением  $\bar{h}_0^2 / \bar{h}^2$  для полистирола (из изучения светорассеяния в идеальном растворителе) [22], то  $S$  оказывается приблизительно равным восьми. Таким образом, зная  $S$  и  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , можно определить  $(a_{\parallel} - a_{\perp})_3$ .

Сравнение последней величины с вычисленным значением  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  позволяет найти степень заторможенности вращения бензольного кольца в молекуле полистирола.

Как указывалось выше, введение заместителей в бензольное кольцо молекулы полистирола не влияет на ее размеры. Таким образом, для производных полистирола можно принять  $S$  также равным восьми. Если, кроме того, допустить, что степень заторможенности вращения боковой группы такая же, как у полистирола, то можно вычислить  $(a_{\parallel} - a_{\perp})_3$ , а, зная  $S$ , также и  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ .

В табл. 2 даны значения  $(a_{\parallel} - a_{\perp})_3$  и  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , вычисленные в работе [9] для производных полистирола. Там же даны экспериментальные величины  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ .

Сравнение показывает, что экспериментальные и теоретические величины  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  довольно хорошо совпадают для поли-*n*-хлорстирола и поли-2,5-диметилстирола. Это свидетельствует о том, что наличие в бензольном кольце одного хлора в пара-положении и двух метильных групп в положениях 2,5 практически не влияет на степень заторможенности вращения боковых групп.

Различие в разности поляризуемостей сегмента этих молекул и молекулы полистирола вызвано лишь наличием других анизотропных связей в мономерном звене.

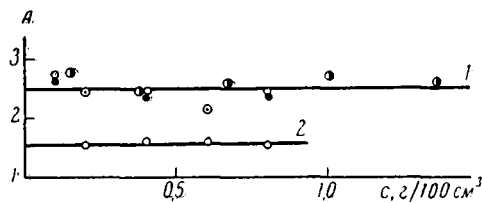


Рис. 5. Зависимость  $[\Delta n / g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0} \cdot 10^9(A) = f(c)$  для растворов всех исследованных образцов поли-*n*-хлорстирола (1) и поли-2,5-диметилстирола (2) в бромформе

Для поли-2,5-дихлорстирола последнее обстоятельство не может объяснить наблюдаемую величины ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ). Здесь необходимо предположить, что характер вращения боковых групп полистирола и поли-2,5-дихлорстирола различен. Это представление кажется вполне вероятным, если

Таблица 2

Теоретические [9] и экспериментальные значения сегментной анизотропии производных полистирола

Полимер	$(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cdot 10^{25} \text{ см}^2$ , теоретические	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25} \text{ см}^2$ , теоретические	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25} \text{ см}^2$ , экспериментальные
Полистирол	-18,7	-150	-155 (-150) [5, 6]
Поли- <i>n</i> -хлорстирол	-31,5	-250	-280
Поли-2,5-диметилстирол	-25,2	-200	-180
Поли-2,5-дихлорстирол	-19,5	-160	-265

учесть, что в молекуле поли-2,5-дихлорстирола тяжелый атом хлора расположен весьма близко к главной цепи.

Пользуемся случаем выразить глубокую благодарность В. Н. Цветкову за интересную дискуссию по излагаемым вопросам.

### Выводы

1. Измерена сегментная анизотропия производных полистирола методом динамического двойного лучепреломления.

2. Анализ экспериментальных данных показывает, что характер вращения боковых групп в молекулах поли-*n*-хлорстирола, поли-2,5-диметилстирола и полистирола можно считать одинаковым.

3. Указанное допущение не удовлетворяет экспериментальным данным для поли-2,5-дихлорстирола. В этом случае степень заторможенности вращения боковых групп следует считать отличной от степени заторможенности вращения бензольных колец в молекуле полистирола.

Физический институт Ленинградского  
государственного университета

Поступила в редакцию  
4 III 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, N. Kuhn, *Helv. Chim. Acta*, **26**, 1395, 1943; **28**, 1533, 1945; **29**, 71, 1946.
2. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, *Ж. техн. физики*, **28**, 97, 1958.
3. С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, *Ж. физ. химии*, **33**, 835, 1959.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввон, И. К. Некрасов, *Высокомолек. соед.*, **1**, 1407, 1959.
5. Э. В. Фрисман, Э. Н. Архипова, *Ж. техн. физики*, **29**, 198, 1959.
6. Э. В. Фрисман, Т. И. Гармонова, В. Е. Бычкова, *Ж. техн. физики*, **29**, 207, 1959.
7. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, *J. Polymer Sci.*, **30**, 297, 1958.
8. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Красноперова, *Высокомолек. соед.*, **1**, 597, 1959.
9. Т. М. Бирштейн, Диссертация, ИВС АН СССР, 1960 г.
10. Э. Ф. Фрисман, Л. Ф. Шалаева, *Докл. АН СССР*, **101**, 907, 1955.
11. В. Е. Эскин, К. З. Гумаргалиева, *Высокомолек. соед.*, **2**, 265, 1960.
12. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, *Ж. эксп. и теорет. физики*, **23**, 690, 1952.
13. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, *Ж. техн. физики*, **25**, 447, 1955.
14. В. Н. Цветков, С. М. Саввон, *Ж. техн. физики*, **26**, 348, 1956.
15. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, *Ж. эксп. и теорет. физики*, **15**, 276, 351, 1945.
16. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, *Докл. АН СССР*, **97**, 647, 1954.

17. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, **106**, 42, 1956.
18. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, О. Б. Птицын, С. Я. Котляр, Ж. техн. физики, **28**, 1428, 1958.
19. A. Peterlin, J. Polymer Sci., **12**, 45, 1954.
20. A. Peterlin, R. Signer, Helv. Chim. Acta, **36**, 1575, 1953.
21. H. Eiring, Physic. Rev., **39**, 7461, 1932.
22. W. Krigbaum, D. Carpenter, J. Phys. Chem., **59**, 1166, 1955.

---

## OPTICAL ANISOTROPY OF THE MACROMOLECULES OF POLYSTYRENE DERIVATIVES

*E. V. Frisman, A. M. Martsinovskii, N. A. Domnischeva*

### Summary

The segmental optical anisotropy of some polystyrene derivatives has been determined from flow birefringence measurements. The rotation of the side chains of poly-*para*-chlorostyrene, poly-2,5-dimethylstyrene and polystyrene has been shown to be of identical character. In order to explain the observed segmental anisotropy of poly-2,5-dichlorostyrene one must assume the rotation of its side chains to differ from those of polystyrene.