

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

II. ПОЛИ-3,4-ДИХЛОРСТИРОЛ

B. Е. Эскин, Л. Н. Андреева

В работе [1] мы сообщали о результатах определения невозмущенных размеров клубков поли-2,5-дихлорстирола (ПДХС-2,5) по светорассеянию его растворов в идеальном растворителе. В данной статье изложены результаты исследования светорассеяния и вязкости поли-3,4-дихлорстирола (ПДХС-3,4) в идеальном растворителе.

Полимер, фракционирование, растворитель

Исходный полимер был получен длительной (более года) блочной полимеризацией мономера¹ без доступа воздуха, при комнатной температуре и в отсутствие инициатора.

Фракционирование полимера производили в две стадии дробным осаждением из растворов в хлороформе смесь ацетон — метанол (1 : 1). В первой стадии фракционирования (из раствора с концентрацией ≈ 4%) исходный полимер был разделен на 12 фракций. Первая из полученных фракций в результате второй стадии фракционирования (из раствора с концентрацией ≈ 0,5%) была разделена на 13 весьма узких фракций, составлявших по весу 0,5—1% от исходного полимера. Из них 8 фракций исследованы в настоящей работе.

В качестве идеального растворителя использовали смесь бутилацетат — бутиловый спирт в соотношении 13 : 1 (по весу) при температуре 32,9°. Разность показателей преломления компонент растворителя ($n_0' - n_0''$) составляла 0,003, так что при общем инкременте показателя преломления растворов $dn/dc = 0,169$ необходимое условие для работы в смешанном растворителе [3] ($n_0' - n_0'' \ll dn/dc$) было выполнено.

Методика измерений

Измерения светорассеяния проводили известным методом асимметрии (см., например, работу [4]) на визуальном круговом нефелометре [5]. Методика измерений светорассеяния и вязкости растворов, а также очистки последних изложена в работе [1].

Деполяризация рассеяния растворов была мала ($\approx 2\%$) и поправка на деполяризацию не вводилась.

Результаты измерений

По концентрационной зависимости интенсивности рассеяния (под углом 90°) растворов одной из фракций была определена величина второго вириального коэффициента A_2 при четырех температурах. Затем графической интерполяцией (рис. 1) было получено значение температуры (32,9°), соответствующей $A_2 = 0$.

¹ Мономер дихлорстирол-3,4 был синтезирован в ИВС АН СССР М. Г. Окуневой под руководством Ф. С. Флоринского (лаборатория М. М. Котона) по методу, изложенному в работе [2]. Плотность и показатель преломления мономера с большой степенью точности соответствовали литературным данным для дихлорстирола-3,4. Авторы настоящей статьи пользуются случаем выразить свою благодарность Ф. С. Флоринскому и М. Г. Окуневой.

Экстраполяция к нулевой концентрации величин cH/I_{90}^n , $1/(Z-1)$ и η_{sp}/c осуществлялась графически. Полученные в результате экстраполяции и соответствующих вычислений значения молекулярного веса фракций M , характеристической асимметрии рассеяния (Z) и характеристической вязкости $[\eta]$ представлены во 2-, 3- и 4-м столбцах сводной

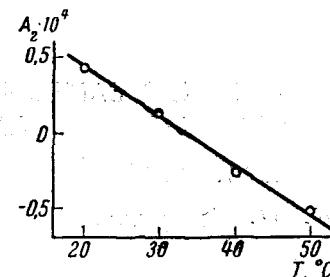


Рис. 1. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 в системе ПДХС-3,4-бутилацетат—бутиловый спирт от температуры

таблицы результатов измерений. Среднеквадратичные размеры (расстояния между концами) клубков $(h_0^2)^{1/2}$, вычисленные по характеристической асимметрии (Z), указаны в 5-м столбце таблицы.

Результаты измерений

Фракция №	$M \cdot 10^{-4}$	[Z]	$[\eta]$, δ_{A_2}	$(h_0^2)^{1/2}$, Å	$(h_0^2/h_{CB}^2)^{1/2}$	$\Phi \cdot 10^{-21}$	k^1
1	5,4	2,05	1,29	1600	2,9	1,7	0,84
2	5,2	1,93	1,29	1500	2,8	2,0	0,68
3	3,3	1,69	1,04	1300	3,0	1,6	0,51
4	2,4	1,40	0,86	970	2,8	2,0	0,56
5	1,8	1,37	0,83	930	2,9	1,9	0,52
6	1,4	1,27	0,64	800	2,8	1,8	0,59
7	0,7	1,14	0,46	590	3,0	1,6	0,66
8	0,35	—	0,34	—	—	—	0,55

Так же, как в системе ПДХС-2,5-этилацетат — этиловый спирт [1], второй вириальный коэффициент A_2 в системе ПДХС-3,4-бутилацетат — бутиловый спирт уменьшается с возрастанием температуры. Возможная

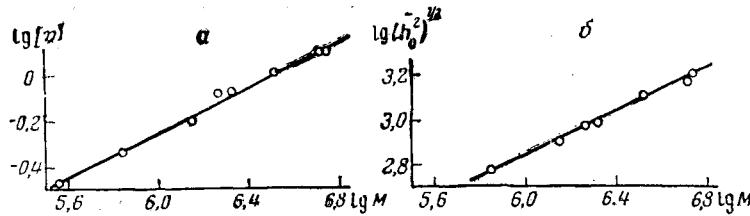


Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ (а) и $\lg (h_0^2)^{1/2}$ от $\lg M$ (б) для ПДХС-3,4 в идеальном растворителе

причина аномальной температурной зависимости A_2 в системах такого типа обсуждалась в работе [1].

На рис. 2, а и б в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ и размеров клубков $(h_0^2)^{1/2}$ фракций от их молекулярного веса M . Прямым на рис. 2, а и б соответ-

ствуют соотношения:

$$[\eta] = 5,6 \cdot 10^{-4} M^{0.5} \text{ дЛ/г} \quad (1)$$

и

$$(\bar{h}_0^2)^{1/2} = 0,69 \cdot M^{0.5} \text{ \AA}. \quad (2)$$

Экспоненты 0,5 в соотношениях (1) и (2) указывают, что макромолекулы ПДХС-3,4 ведут себя в идеальном растворителе как непротекаемые гауссовые клубки.

В 6-м столбце таблицы результатов приведены величины отношения $(\bar{h}_0^2)^{1/2} / (\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$, измеренных нами невозмущенных размеров клубков $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$, к размерам, соответствующим свободному вращению всех звеньев цепочки вокруг валентных связей $(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$. Последняя величина вычисляется по соотношению

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

обычно применяемому для поливиниловых цепей [6] (p — степень полимеризации).

В 7-м столбце таблицы указаны значения коэффициента Φ в уравнении Флори [6].

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M}. \quad (4)$$

Величина Φ для различных фракций составляет $(1,6-2,0) \cdot 10^{21}$, что ниже теоретического значения Φ для идеального растворителя [7]. В 8-м столбце таблицы приведены коэффициенты k' в известном уравнении Хаггинса

$$\eta_{up} / c = [\eta] + k' [\eta]^2 \cdot c. \quad (5)$$

Для фракций ПДХС-3,4 величина k' лежит в интервале 0,5—0,8, обычном для растворов полистирола и его производных в идеальном растворителе [1, 8, 9].

Обсуждение результатов

Известно, что величиной относительных невозмущенных размеров клубков $(\bar{h}_0^2)^{1/2} / (\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ принято характеризовать гибкость полимерных цепей [6, 10]. По данным настоящей работы для ПДХС-3,4 $(\bar{h}_0^2)^{1/2} / (\bar{h}_{cb}^2)^{1/2} = 2,9 \pm 0,1$, в то время как для полистирола это величина 2,3 [11, 12], а для ПДХС-2,5—2,45 [1].

Как указывалось выше, измерения в настоящей работе выполнены с весьма узкими фракциями, так что полученное значение $(\bar{h}_0^2)^{1/2} / (\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ не может быть завышено полидисперсностью фракций. С целью дополнительной проверки мы измерили светорассеяние первой фракции на фотоэлектрическом нефелометре [13].

Методом двойной экстраполяции [14] (рис. 3) был определен ее молекулярный вес и размеры клубков. Результаты находятся в хорошем согласии с теми же величинами, полученными методом асимметрии. Так, например, размеры клубков этой фракции, полученные методом двойной экстраполяции, — 1650 Å, методом асимметрии — 1600 Å. Теоретически и экспериментально показано [15, 16], что отношение предельного и начального наклонов кривой $C\bar{H}/I_0^H$ может служить мерой полидисперсности образца. Для монодисперсного образца $S_\infty/S_0 = 3/2$. Полидисперсность уменьшает это отношение. Для первой фракции из графика рис. 3 можно получить $S_\infty/S_0 = 1,6 \pm 0,1$. Таким образом, форма кривой угловой зависимости рассеяния растворов первой фракции подтверждает ее достаточную монодисперсность.

На рис. 4 в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость невозмущенных размеров клубков $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ от степени полимеризации p для ПДХС-3,4 (данная работа), ПДХС-2,5 (по данным [1]) и полистирола (по данным [1, 11, 12]). Контрольные измерения двух фракций полистирола, произведенные на нашей установке [1],

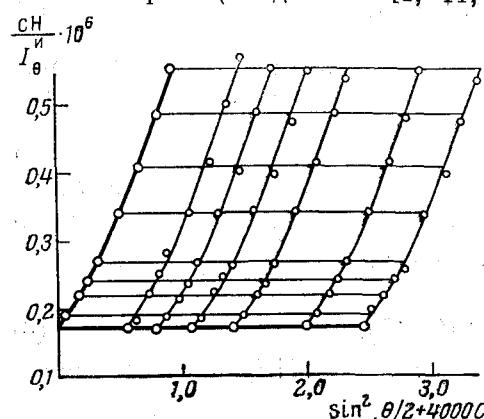


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость cH/I_0^n от $(\sin^2 \theta/2 + 4000 C)$ для 1-й фракции ПДХС-3,4 в идеальном растворителе

Рис. 4. Зависимость $\lg (\bar{h}_0^2)^{1/2}$ от $\lg p$ для: ПДХС-3,4 — \circ , ПДХС-2,5 — сплошная линия, полистирола — пунктир

1 — по данным [1]; 2 — по данным [11], 3 — по данным [12]

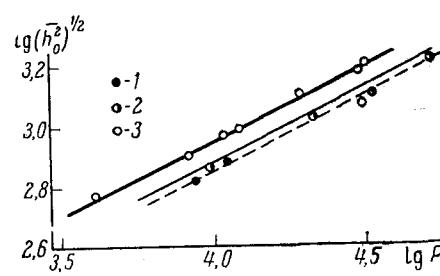


Рис. 4

шо согласующуюся со значением 2,3 по данным работ [11] и [12]. Таким образом, можно считать экспериментально установленным фактом, что относительные невозмущенные размеры клубков ПДХС-3,4 в растворе на 25% превышают ту же величину для полистирола. В то же время для клубков ПДХС-2,5 эксперимент практически не обнаруживает или почти не обнаруживает такого увеличения размеров [1].

Поскольку химические структуры ПДХС-3,4 и ПДХС-2,5 отличаются расположением атомов хлора в ядрах бензольных привесков основной поливиниловой цепи, возникает вопрос, в какой мере это различие в расположении атомов хлора может обусловить изменение размеров клубков в растворе?

Изменение размеров клубков может быть следствием двух факторов, определяющих набор конформаций полимерной цепи в растворе: 1) стерических препятствий вращению вокруг основных связей цепочки, возникающих при наличии массивных боковых привесков, и 2) дополнительного взаимодействия, приводящего к энергетической предпочтительности некоторых конформаций из числа дозволенных стерическими соображенными.

Таким дополнительным взаимодействием может быть, в частности, электростатическое взаимодействие полярных боковых групп цепи. Что касается роли стерических препятствий в конформациях макромолекул ПДХС-2,5 и ПДХС-3,4, то вряд ли здесь есть существенные различия. Если бы такие имелись, то, по-видимому, в сторону большего ограничения набора конформаций для ПДХС-2,5, у которого один из атомов хлора в ядре привеска расположен ближе к основной цепи, чем у ПДХС-3,4. Между тем невозмущенные относительные размеры у ПДХС-2,5 оказываются меньше.

Более вероятной представляется существенная роль электростатического взаимодействия между боковыми группами в ПДХС-3,4. Если в бензольных ядрах ПДХС-2,5 дипольные моменты С — Cl-связей ваз-

имно компенсируются, то в ядрах ПДХС-3,4 две связи С — Cl дают значительный суммарный дипольный момент. Последний должен быть близок к дипольному моменту ортодихлорбензола $\approx 2,3 D$ [17].

В некоторых недавних работах при расчете конформаций конкретных полимерных цепей учитывалось электростатическое взаимодействие боковых групп. Так, например, Фордхэм показал [18] большую роль электростатического взаимодействия полярных боковых групп поливинилхлорида при расчете конформаций стереорегулярных форм этого полимера. Кригбаум и Токита в работе, посвященной исследованию плавления полиакрилнитрила [26], пришли к выводу, что диполь-дипольное взаимодействие сильно полярных боковых привесков является причиной большой вытянутости и жесткости цепей этого винильного полимера.

Величина дипольного момента связи С ≡ N около $4D$ [17].

Можно поэтому полагать, что взаимодействие боковых полярных групп с величиной дипольного момента $\sim 2,3 D$ достаточно для соответствующего уменьшения гибкости цепи ПДХС-3,4 по сравнению с полистиролом и ПДХС-2,5.

Бирштейн и Птицын [19, 20] связывают невозмущенные размеры полимерных клубков в растворе с вероятностями той или иной последовательности конформаций мономерных единиц в цепи. Эти вероятности определены разностью энергий при соответствующей последовательности конформаций. Электростатическое взаимодействие полярных привесков приводит к дополнительной энергии и изменяет соотношение вероятностей конформаций. Оценка энергии электростатического взаимодействия в ПДХС-3,4 приводит к малым значениям (≈ 100 — 200 кал/моль) энергии взаимодействий первого порядка, т. е. привесков двух соседних мономерных единиц. Для взаимодействия второго порядка (привесков через один) оказывается существенной энергия ≈ 600 кал/моль в конформации $(0^\circ, 0^\circ)$ ($0^\circ, 0^\circ$).

Согласно соотношению (1) в работе [20] для синдиотактических полимеров типа $[CH_2 - CHR]_n$ (структурой которых считается близкой к атактической) такая оценка приводит к увеличению невозмущенных размеров клубка $\approx 10\%$. Для увеличения размеров на 25% необходима разность энергий электростатического взаимодействия ≈ 900 кал/моль. Однако при современном состоянии вопроса вычисление энергии взаимодействия весьма приближенно из-за известной произвольности при помещении зарядов (или диполя) в ту или иную точку полярной связи.

Из других полярных полимеров того же ряда большие невозмущенные размеры были установлены для поливинилхлорида в работе [21], в которой было получено для этого полимера $(\bar{h}_0^2)^{1/2} / (\bar{h}_{cb}^2)^{1/2} = 2,8$. Измерения светорассеяния в работе [21] проводились не в идеальном растворителе и невозмущенные размеры $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ вычислялись с привлечением дополнительных соображений. Кроме того, фракции полимера были полидисперсны и вводилась еще соответствующая поправка. Величина 2,8 в цитируемой работе не может поэтому считаться точно установленной. Тем не менее имеет место увеличение $(\bar{h}_0^2)^{1/2} / (\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ для поливинилхлорида по сравнению с неполярными полимерами типа $[CH_2 - CHR]_n$.

Интересно заметить, что относительные невозмущенные размеры клубков полимеров винилового ряда типа $[CH_2 - C(CH_3)R]_n$ с полярными боковыми привесками R, например полиметилметакрилата-2,2 [22] и поливинилацетата-2,3 [23], также превышают размеры клубков полизобутилена-1,9 [24, 25] на величину $\approx 20\%$.

В заключение авторы сердечно благодарят Т. М. Бирштейн за весьма полезную дискуссию и В. Н. Цветкова за интерес, проявленный к этой работе.

Выводы

1. Измерены светорассеяние и вязкость растворов восьми фракций поли-3,4-дихлорстирола в идеальном растворителе. В интервале молекулярных весов $(0,4-5,4) \cdot 10^6$ установлены соотношения между характеристической вязкостью, размерами клубков и молекулярным весом фракций.

2. Сопоставление относительных невозмущенных размеров клубков в растворе для поли-3,4-дихлорстирола, поли-2,5-дихлорстирола и полистирола указывает на увеличение размеров клубков поли-3,4-дихлорстирола $\approx 25\%$ по отношению к двум другим полимерам. Указанное различие следует, по-видимому, отнести за счет электростатического взаимодействия полярных боковых групп цепи поли-3,4-дихлорстирола.

Институт
высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VIII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, К. З. Гумаргалиева, Высокомолек. соед., 2, 265, 1960.
2. М. М. Котон, И. Н. Самсонова, Ф. С. Флоринский, Ж. общ. химии, 22, 489, 1952.
3. R. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debeye, M. Cartney, J. chem. phys., 14, 687, 1946.
4. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Калистов, Ж. эксп. и теор. физики, 26, 351, 1954.
5. В. Е. Эскин, Визуальный круговой нефелометр, Изд. ФВНИТИ, М., 1959.
6. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
7. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. технич. физики, 29, 1117, 1959.
8. A. R. Shultz, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 15, 231, 1955.
9. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., 2, 272, 1960.
10. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 28, 213, 1958.
11. N. T. Notley, P. Debeye, J. Polymer Sci., 17, 99, 1955.
12. W. R. Krigbaum, D. K. Sargent, J. phys. chem., 59, 1166, 1955.
13. В. Е. Эскин, Ж. технич. физики, 28, 1459, 1958.
14. В. Н. Zimm, J. chem. phys., 16, 1099, 1948.
15. H. Benoit, J. Polymer Sci., 11, 507, 1953.
16. В. Е. Эскин, М. Г. Окуниева, Ж. физ. химии, 32, 1532, 1958.
17. H. A. Stuart, Die Structur des freien Moleküls, 1952.
18. T. Fordham, J. Polymer Sci., 39, 321, 1959.
19. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. технич. физики, 29, 1048, 1959.
20. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 2, 628, 1960.
21. G. M. Guzman, J. M. Fato, Ann. Real. soc. esp. fis. quim., B55, 129, 1959.
22. S. Chinai, C. Bondurant, J. Polymer Sci., 22, 555, 1956.
23. A. Shultz, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3422, 1954.
24. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1909, 1951.
25. E. D. Kunst, Rec. trav. chim. Pays-Bas., 69, 125, 1950.
26. W. R. Krigbaum, N. Tokita, J. Polymer Sci., 43, 467, 1960.

LIGHT SCATTERING AND VISCOSITY OF DICHLORO-SUBSTITUTED POLYSTYRENE IN AN IDEAL SOLVENT. II. POLY-3, 4-DICHLOROSTYRENE

V. E. Eskin, L. N. Andreeva

Summary

The light scattering and viscosity of 8 poly-3,4-dichlorostyrene fractions (M from $0.4 \cdot 10^6$ to $5.4 \cdot 10^6$) in an ideal solvent have been measured. The molecular weights and unperturbed sizes of the coils have been determined. The latter are 25% greater than the coils of polystyrene and poly-2,5-dichlorostyrene of the same degree of polymerization. The reason for the decrease in flexibility of the poly-3,4-dichlorostyrene molecule is apparently the electrostatic interaction of its polar side chains.