

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

I. ЗАВИСИМОСТЬ ВЕЛИЧИНЫ И ЗНАКА СЕГМЕНТНОЙ
АНИЗОТРОПИИ ОТ РАСТВОРИТЕЛЯ*Э. В. Фрисман, В. Я. Андрейченко*

Разность поляризуемостей макромолекулы $\gamma_1 - \gamma_2$ зависит от структуры и гибкости полимерной цепи. В первом приближении величина $\gamma_1 - \gamma_2$ для невозмущенной молекулы связана с сегментной анизотропией ($\alpha_1 - \alpha_2$) следующим соотношением [1]:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \theta_i = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2). \quad (1)$$

Для данной структуры макромолекулы величина ($\alpha_1 - \alpha_2$) зависит от характера вращения связей в основной цепи, определяющего размеры статистического сегмента, и от вращения связей в боковых группах, определяющего в основном анизотропию мономерного звена.

Изучение размеров и анизотропии поливиниловых цепей показало, что изменение строения боковых групп и степени свободы вращения связей в них мало влияет на размеры цепи [2—5] и очень сильно влияет на значение оптической анизотропии [6, 7].

Напротив, изменение дальнодействия в цепи, вызванное изменением качества растворителя (объемными эффектами), существенно влияет на размеры и практически не влияет на оптическую анизотропию цепи [8—11].

Измерение величины динамического двойного лучепреломления и вязкости растворов полимеров позволяет определить ($\alpha_1 - \alpha_2$) [12].

При этом экспериментально определяемыми величинами являются динамооптическая постоянная $[n]$ и характеристическая вязкость $[\eta]$

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

Здесь n_s — показатель преломления растворителя, T — абсолютная температура, $[n] = (\Delta n/gc\eta_0)_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0}$, где Δn — величина двойного лучепреломления, измеренная при градиенте скорости g и концентрации раствора c , η_0 — вязкость растворителя.

Значение ($\alpha_1 - \alpha_2$) можно также определить, используя величину двойного лучепреломления и относительную вязкость η_r , полученные для растворов конечных концентраций [13, 14]

$$\frac{(\Delta n / g)_{g \rightarrow 0}}{\eta_0 (\eta_r - 1)} \frac{45n_s kT}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} = \alpha_1 - \alpha_2. \quad (3)$$

Приведенные уравнения справедливы лишь тогда, когда в исследуемой системе отсутствует эффект формы (показатели преломления полимера и растворителя совпадают). В противном случае в правой части урав-

нений появляется второй член, характеризующий анизотропию, обусловленную геометрической асимметрией молекулярного клубка [15–17].

Как указывалось, экспериментальные данные, имеющиеся в настоящее время для большого числа полимеров, показывают, что сегментная анизотропия не зависит от свойств растворителя.

В настоящей работе исследована оптическая анизотропия молекул поливинилацетата (ПВА) в разных растворителях. При этом обнаружено новое явление— зависимость величины и знака ($\alpha_1 - \alpha_2$) от растворителя.

Образец и метод исследования

Изучено динамическое двойное лучепреломление и вязкость растворов нефракционированного образца поливинилацетата в разных растворителях *. Тщательно очищенный мономер и многократное переосаждение полимера позволили получить образец высокой степени чистоты. Молекулярный вес M , приведенный в таблице, определялся по характеристической вязкости, измеренной в ацетоновом растворе, с помощью соотношения [18]:

$$[\eta] = 1,58 \cdot 10^{-4} M^{0.69}$$

В таблице приведено также значение M для фракции ПВА, изученной в настоящей работе.

Для измерения величины двойного лучепреломления использована оптическая установка с полутеневым компенсатором, описанная нами ранее [19]. Компенсатором служила слюдяная пластина $0,024 \text{ мкм}$.

Динамооптиметр с внешним ротором [19] имел рабочую длину $l = 10 \text{ см}$ и зазор между ротором и статором $\Delta r = 0,085 \text{ см}$, радиус ротора $r = 3,5 \text{ см}$, стабилизация температуры осуществлялась с помощью термостата «Вобзер».

Относительные вязкости растворов измерялись в вискозиметре типа Оствальда. Вискозиметр погружался в водяной термостат с ртутно-толуоловым терморегулятором, дающим колебания температуры, не превосходящие $\pm 0,01^\circ$.

Все измерения проведены при 21° .

Данные опыта

Определена оптическая анизотропия молекул поливинилацетата в четырех растворителях: толуоле, бензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде. Опыт показал, что во всех изученных растворах величина двойного лучепреломления Δn возрастает пропорционально градиенту скорости потока g . При этом растворы ПВА в хлороформе и четыреххлористом углероде дают отрицательное значение Δn , а в бензоле и толуоле — положительное. В качестве примера приводим зависимость $\Delta n = f(g)$ для растворов ПВА в бензоле и хлороформе (рис. 1).

На рис. 2, а дана зависимость $(\Delta n/gc\eta_0)_{g \rightarrow 0} = f(c)$, которая позволяет

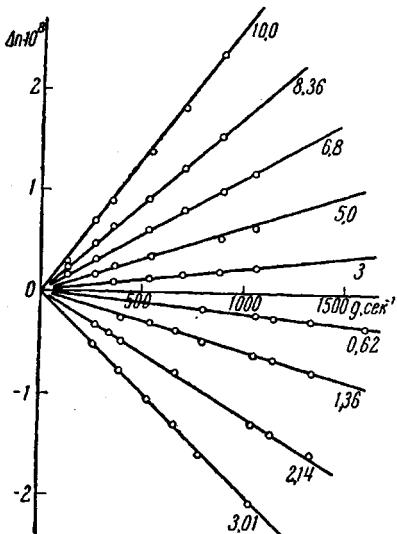


Рис. 1. Зависимость $\Delta n = f(g)$ для растворов нефракционированного образца ПВА в бензоле и хлороформе.

Цифры у кривых указывают концентрации растворов в $\text{г}/100 \text{ см}^3$.

определить динамооптические постоянные по отрезкам, отсекаемым на оси ординат. Для растворов ПВА в бензоле, которые исследованы в

* ПВА, полученный полимеризацией винилацетата в метиловом спирте, был нам любезно предоставлен Д. И. Белкиной, которой мы выражаем глубокую благодарность.

очень широкой области концентраций, указанная зависимость изображена на рис. 2, б.

Во всех случаях учитывалась величина двойного лучепреломления, вносимая растворителем.

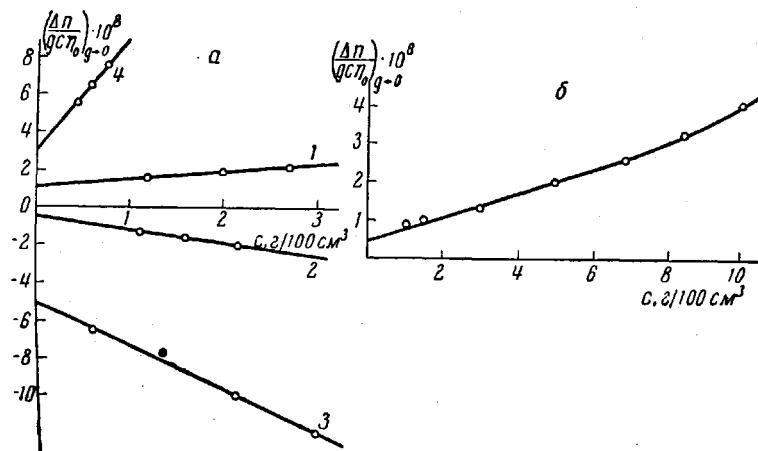


Рис. 2. а: Зависимость $(\Delta n/gc)_{g \rightarrow 0} = f(c)$ для растворов ПВА в разных растворителях:

1, 2, 3 — нефракционированный образец в толуоле, четыреххлористом углероде и хлороформе; 4 — фракция ПВА в толуоле;

б: зависимость $(\Delta n/gc)_{g \rightarrow 0} = f(c)$ для растворов нефракционированного образца ПВА в бензole

Характеристические вязкости ПВА * в разных растворителях даны в таблице. Кроме того, измерены относительные вязкости всех растворов, в которых изучалось двойное лучепреломление.

Значение сегментной анизотропии молекул ПВА в разных растворителях

Образец	$M \cdot 10^{-5}$	Растворитель	n_s^{20} , D	$[n], \frac{cm^2}{g}$	$[n] \cdot 10^3$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{15} \text{ см}^2$ по уравнению (2)	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{15} \text{ см}^2$ по уравнению (3)
Нефракционированный ПВА Полимеризован в растворе	2,75	Толуол	1,497	66	+1,0	+18,6	+19,5
		Бензол	1,501	104	+0,5	+5,8	+6,0
		Хлороформ	1,447	182	-5,0	-34,8	-35,0
Фракция ПВА	23	Толуол	1,497	200	+3,0	+18,4	+18,2

Обсуждение результатов

Известно, что в системах, не обладающих эффектом формы, величина двойного лучепреломления (в условиях $g \rightarrow 0$) определяется лишь собственной анизотропией макромолекул.

Показатели преломления использованных нами растворителей n_s (таблица) близки к показателю преломления поливинилакетата ($n_k = -1,466$). Это позволяет пренебречь эффектом формы в изученных нами системах и воспользоваться уравнениями (2) и (3) для определения оптической анизотропии молекул ПВА.

Величины $(\alpha_1 - \alpha_2)$, вычисленные по уравнению (3), изображены на рис. 3 в зависимости от концентрации раствора. Точки на оси ординат

* Измерения были проведены Л. Н. Васильевой и Ф. А. Яльшевой.

получены с помощью уравнения (2). Графики показывают, что в пределах одной системы значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$, вычисленные по экспериментальным данным для конечных концентраций и бесконечно разбавленных растворов,

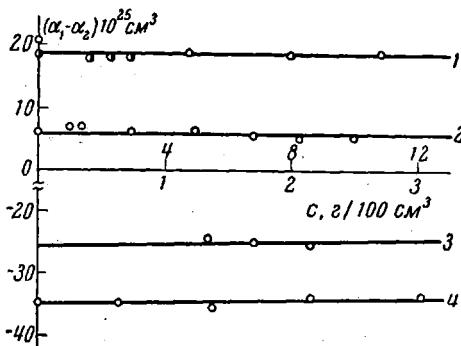


Рис. 3. Зависимость сегментной анизотропии молекулы ПВА от концентрации раствора:

1 — в толуоле; 2 — в бензоле; 3 — в четыреххлористом углероде; 4 — в хлороформе

[8—11]. Это справедливо и для рассматриваемого нами образца. Действительно, объемные эффекты не могут изменить знак $(\alpha_1 - \alpha_2)$. Кроме того, исследование, проведенное в работе [20], показало, что повышение температуры сопровождается изменением величины и знака сегментной анизотропии молекулы ПВА, в то время как размеры цепи практически не изменяются [20].

Остается предположить, что в разных растворителях имеет место различная степень заторможенности вращения боковых групп молекулы ПВА, т. е. различная анизотропия ее мономерного звена $a_{||} - a_{\perp}$.

Представляется интересным обсудить характер взаимодействия полимера и растворителя, влияющего на торможение вращения боковых групп молекулы ПВА.

Рассмотрение экспериментальных данных для трех изученных нами систем (таблица) могло бы привести к заключению, что термодинамическое взаимодействие полимера и растворителя определяет величину $a_{||} - a_{\perp}$. При этом, малое взаимодействие дает положительное значение $a_{||} - a_{\perp}$, большое взаимодействие — отрицательное.

Однако результаты, полученные при изучении ПВА в четыреххлористом углероде, являющимся θ -растворителем для этого образца, не подтверждают этого предположения. Предварительные измерения дали значение сегментной анизотропии молекулы ПВА в CCl_4 , равное:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = -26 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3.$$

Интересно отметить, что такое же значение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ получается из измерения фотоэластического коэффициента ПВА [21]. Пока трудно сказать, является ли это совпадение случайным или оно обусловлено тем, что в обоих указанных случаях характер вращения боковых групп обусловлен взаимодействием полимер — полимер.

Таким образом, если термодинамическое взаимодействие полимер — растворитель и влияет на $a_{||} - a_{\perp}$, то это не единственный тип взаимодействия, определяющий зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от растворителя. Об этом свидетельствуют также данные работы [20], в которой этот вопрос обсужден более подробно.

Сам факт влияния растворителя на величину и знак $(\alpha_1 - \alpha_2)$ указывает на значительную подвижность боковой эфирной группы, присоединен-

совпадают, что обычно наблюдается в системах, не обладающих эффектом формы. Можно также отметить, что оптическая анизотропия не зависит от молекулярного веса (таблица).

Как указывалось ранее, до настоящего времени не наблюдалась зависимости собственной анизотропии макромолекул от свойств растворителя. Для молекулы же ПВА значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$ в разных растворителях различаются не только по величине, но и по знаку.

Возникает вопрос о причинах, вызывающих такое большое изменение $(\alpha_1 - \alpha_2)$.

Известно, что объемные эффекты не влияют на величину $(\alpha_1 - \alpha_2)$

ной к основной цепи молекулы ПВА связью С — О. К такому же выводу приводит исследование диэлектрических свойств ПВА [22].

В заключение мы приносим свою благодарность В. Н. Цветкову и О. Б. Птицыну за интересную дискуссию по излагаемым вопросам.

Выходы

1. Изучено динамическое двойное лучепреломление растворов поливинилацетата (ПВА) в разных растворителях.
2. Обнаружена зависимость величины и знака сегментной анизотропии от растворителя.
3. Экспериментальные данные позволяют заключить, что в разных растворителях имеет место различная заторможенность вращения боковых групп молекулы ПВА, т. е. различная анизотропия ее мономерного звена. Это указывает на значительную подвижность боковой эфирной группы молекулы ПВА.

Физический институт Ленинградского
государственного университета

Поступила в редакцию
3 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, F. Grün, *Kolloid-Z.*, 101, 248, 1942.
2. В. Е. Эскин, К. З. Гумаралиева, Высокомолек. соед., 2, 265, 1960.
3. Э. В. Фрисман, Л. Ф. Шалаева, Докл. АН СССР, 101, 907, 1955.
4. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., 2, 1045, 1960.
5. G. Natta, R. Coggia dini, *Makromolek. Chem.*, 16, 77, 1955.
6. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 127, 840, 1959.
7. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1176, 1960.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввой, И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., 1, 1407, 1959.
9. Э. В. Фрисман, Т. И. Гармонова, В. Е. Бычкова, Ж. техн. физики, 29, 207, 1959.
10. Э. В. Фрисман, Э. Н. Архипова, Ж. техн. физики, 29, 198, 1959.
11. В. Н. Цветков, И. Н. Штениникова, Ж. техн. физики, 29, 885, 1959.
12. W. Kuhn, H. Kuhn, *Helv. chim. acta*, 26, 1395, 1943.
13. A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, 12, 45, 1954.
14. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Красноперова, Высокомолек. соед., 1, 597, 1959.
15. В. Н. Цветкова, Э. В. Фрисман, Ж. эксперим. и теор. физ., 15, 276, 351, 1945.
16. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
17. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, *J. Polymer Sci.*, 30, 297, 1958.
18. В. Н. Цветков, С. Я. Котляр, Ж. физ. химии, 30, 1100, 1956.
19. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 23, 690, 1952.
20. Э. В. Фрисман, Аи Бао Чжу, Высокомолек. соед., 4, 1564, 1962.
21. М. Н. Журина, О. Н. Трапезникова, Ж. физ. химии, 30, 2190, 1956.
22. Darwin J. Mead, R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2389, 1942.

OPTICAL ANISOTROPY OF POLYVINYLACETATE (PVA) MOLECULES. I. DEPENDENCE OF THE MAGNITUDE AND SIGN OF THE SEGMENTAL ANISOTROPY UPON THE SOLVENT

E. V. Frisman, V. Ya. Andreichenko

Summary

The optical anisotropy of PVA molecules has been determined by flow birefringence and viscosity methods. It has been found that the value and sign of the segmental anisotropy $\alpha_1 - \alpha_2$ depends upon the solvent. Experimental data lead to the conclusion that the polymer-solvent interaction affects the rotation hindrance of the PVA side chains, i. e., affects the anisotropy of the monomer unit. The dependence of the numerical value and the sign of $\alpha_1 - \alpha_2$ upon the solvent points out to considerable mobility of the ester side chain of the PVA molecules.