

678.746

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ
ПОЛИСТИРОЛА В БРОМОФОРМЕ

B. Г. Баранов, С. Я. Магарик

Важнейшим источником информации о форме макромолекул в растворе является изучение двойного лучепреломления и углов ориентации в потоке растворов полимеров.

Теории, рассматривающие действие потока при весьма малых градиентах скорости g как ориентацию нешарообразных частиц, приводят к следующей зависимости характеристического значения угла ориентации $[\phi/g]$ от молекулярного веса полимера M , его характеристической вязкости $[\eta]_0$ и вязкости растворителя η_0

$$\left[\frac{\phi}{g} \right] = K \frac{M \eta_0 [\eta]_0}{RT}. \quad (1)$$

Здесь $[\phi/g] = (\phi/g)_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0}$, $\phi = (45^\circ - \alpha)$, α — угол ориентации, т. е. угол между направлениями потока и оптической оси раствора при данном градиенте скорости g , c — концентрация полимера в $g/100$ мл, $[\eta]_0 = [\eta]_{g \rightarrow 0}$, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Коэффициент пропорциональности K зависит от выбора модели. Для эллипсоида с соотношением полуосей 1 : 3 величина $K = 33,3$ [1]. Расчеты гантельной модели [2, 3] дали величину K от 45 для малой внутренней вязкости макромолекул до 135 для большой внутренней вязкости. Использование модели статистически распределенного «ожерелья» из бусинок — химических звеньев — позволяет связать [4] коэффициент вращательной диффузии D_r с M , η_0 и $[\eta]_0$:

$$D_r = \frac{RT}{400\eta_0 M [\eta]_0}. \quad (2)$$

Совпадающее с этим соотношение получено Куном [5] при изучении сопротивления трения вращающихся проволочных моделей. Если учесть связь между D_r и $[\phi/g]$:

$$[\phi/g] = \frac{1}{12D_r}, \quad (3)$$

полученную для жесткой эллипсоидальной модели [6], то соотношение (2) переходит в (1) с величиною $K = 33,3$.

Таким образом, все ориентационные теории, независимо от принимаемой модели, предсказывают прямую пропорциональность между $[\phi/g]$ и параметром $\beta = M[\eta]_0\eta_0$.

Другой характер зависимости $[\phi/g]$ от β следует из теории деформируемой сферы, предложенной Серфом [7]. Величина $[\phi/g]$ представлялась им в виде суммы, одно из слагаемых которой определялось первоначально возникающим в потоке эффектом деформации, а другое последующей ориентацией макромолекул, ставших уже нешарообразными. При этом коли-

чественное соотношение между этими слагаемыми зависит от величины η_0/η_i , где η_i — внутренняя вязкость вещества молекулярного клубка, характеризующая внутреннюю сопротивляемость изменению конформации макромолекулы. В случае $\eta_i \gg \eta_0$, при малых g , деформация будет играть значительно меньшую роль, нежели ориентация.

В последние годы эта теория (и модель) подверглась значительному изменению и в настоящее время заключается в следующем [8]: макромолекула предполагается составленной из N одинаковых субцепей. Каждая субцепь содержит n мономерных звеньев; число их столь велико, что субцепи подчиняются гауссовой статистике и могут быть моделированы эллипсоидами вращения. Способ разбиения молекулы на субцепи не влияет на результаты расчетов. Рассмотрение такой модели дает следующие результаты:

$$\left[\frac{\Phi}{g} \right] = K \frac{M \eta_0 [\eta]_0}{RT} + p \frac{F h^2}{kT}. \quad (4)$$

В этой формуле h^2 — средний квадрат расстояния между концами макромолекулы, k — постоянная Больцмана. Коэффициенты $K = 0,1$ или $K = 0,2$; $p = 0,0045$ или $p = 0,0062$ соответственно для сильного или слабого гидродинамического взаимодействия.

Величина внутренней вязкости F , по самому определению, должна быть постоянной для данного ряда полимергомологов.

Как следует из опытов Лерея [9], второй член в правой части равенства (4) пропорционален M и, следовательно, может быть записан в виде $B = B^* M$.

Величина B^* отражает вклад деформации и определяется внутренней вязкостью макромолекулы. При $B^* \rightarrow 0$, т. е. при $\eta_i \gg \eta_0$ линейная зависимость (4) переходит в прямую пропорциональность (равенство (1) с величиною $K = 70 \div 90$).

Изучая зависимость $[\phi/g]$ от изменения параметров, входящих в $\beta = M \eta_0 [\eta]_0$, можно судить о соотношении между деформационным и ориентационным эффектами при малых g .

Серф [10], Лерей [9] и Вольф [11] изменили вязкость растворителя η_0 и обнаружили наличие деформационного эффекта, причем B^* для полистирола оказалось равным $3 \div 5 \cdot 10^{-11}$. Различные значения η_0 достигались либо изменением температуры, либо использованием растворителей (или их смесей) с различной вязкостью. При этом характеристическая вязкость менялась от 10 до 50%, т. е. имелось заметное различие термодинамических условий при переходе от одной величины η_0 к другой.

С другой стороны, в лаборатории Цветкова вариацию β осуществляли изменением M и $[\eta]_0$ и получили для гибких полимерных цепей в растворителях с малой вязкостью зависимость типа (1). Для величины K были найдены значения, лежащие в пределах от 33 до 45 [12, 13].

В настоящей работе проведено исследование угла ориентации и двойного лучепреломления пяти фракций атактического полистирола, а также одной из фракций изотактического полистирола.

Для максимального увеличения чувствительности измерений в качестве растворителя выбран бромоформ. Кроме того, термодинамические условия систем полистирол — бромоформ и полистирол — бензол идентичны при значительном различии вязкостей растворителей.

Для измерения динамического двойного лучепреломления и углов ориентации использовались методика и аппаратура, предложенные Цветковым и Фрисман [14, 15]. Основные параметры установки: длина ротора $l = 10,1 \text{ см}$, ширина зазора $d = 0,079 \text{ см}$, радиус ротора $3,9 \text{ см}$, критический градиент для бромоформа $g_k = 2500 \text{ сек}^{-1}$, разность хода эллиптического компенсатора $\Delta_0 = 0,041 \cdot 5,46 \cdot 10^{-5} \text{ см}$.

Все исследования проведены при температуре $t = 21^\circ$.

Молекулярный вес двух первых фракций измерен в лаборатории ИВС

АН СССР Волковым методом светорассеяния. Молекулярный вес остальных фракций определялся по измерениям характеристической вязкости в бензole согласно равенству, полученному на основании результатов работы [16]:

$$[\eta]_0 = 0,52 \cdot 10^{-4} M^{0.76}. \quad (5)$$

Одновременно измерялись $[\eta]_0$ тех же фракций в бромоформе, причем для первых трех фракций исследовалась зависимость вязкости от перепада давления методом, описанным в работе Каллистова [17]. Эти исследования показали, что уже для третьей фракции $[\eta]$ не зависит от градиента скорости.

Как видно из рис. 1, представляющего концентрационную зависимость удельных вязкостей, прямые, соответствующие определенной фракции, полностью совпадают для бензола и бромоформа.

На рис. 2, а и б представлены результаты измерений зависимости углов ориентации от градиента скорости при различных концентрациях.

Как известно, измерение углов ориентации является сложной экспериментальной задачей в особенности при больших M , так как с увеличением M углы ϕ с ростом g возрастают значительно быстрее, чем двойное лучепреломление.

Чувствительность измерений углов ориентации [18] определяется минимальной величиной разности фаз, измеряемой оптической возникающей при данном двупреломлении.

Рис. 1 Концентрационная зависимость величин $\eta_{уд}/c$.

Светлые кружки — растворитель бромоформ; черные кружки — растворитель бензол. Фракции атактического полистирола: 1 — I; 2 — II; 3 — III; 5 — IV; 6 — V; 7 — VI; 8 — VII; 9 — VIII; 4 — фракция изотактического полистирола

схемой, максимальной разностью фаз, а также величиной его.

Малые величины разности фаз достаточно хорошо измеряются с помощью полуутеневого эллиптического компенсатора, примененного и в настоящей работе.

Вторая возможность повышения чувствительности — увеличение длины пути светового пучка [18], что одновременно создает значительные экспериментальные трудности. К этому пути можно не прибегать, если в качестве объекта исследования выбрана система, обладающая большой величиной двойного лучепреломления. Последняя зависит от собственной анизотропии полимера и от разности показателей преломления полимера n_k и растворителя n_s . В случае их различия возникает эффект формы [19, 20], который пропорционален $(n_k - n_s)^2$ и, следовательно, всегда вызывает положительное двойное лучепреломление. Этим можно воспользоваться для увеличения чувствительности при исследовании углов ориентации полимеров, обладающих малой собственной анизотропией. Напротив, в случае полистирола — полимера с большой отрицательной анизотропией — эффект формы уменьшит суммарное двойное лучепреломление. Поэтому, в качестве растворителя был выбран бромоформ, у которого $n_k = n_s = 1,6$.

Для получения надежных экстраполяционных величин $(\phi/g)_{g \rightarrow 0}$ необходимо проводить измерения в области малых ϕ ($5-10^\circ$), где имеется практически прямолинейный участок зависимости ϕ от g . Как видно из рис. 2, а и б, мы везде достигали этой области, причем погрешность

в фиксации оптической оси не превышала 1% от величины измеряемого угла ϕ .

Лерей [21] экспериментально нашел другой способ экстраполяции результатов измерений углов ориентации. Оказывается, что зависимость τ_0/α от $\tau_0 = g\eta_0$ прямолинейна, что позволяет проводить измерения при больших g и ϕ .

На рис. 3 приведен пример такой экстраполяции для I фракции. Для всех фракций оказалось, что $(\phi/g)_{g \rightarrow 0}$, полученное обоими способами, совпадает в пределах 10%.

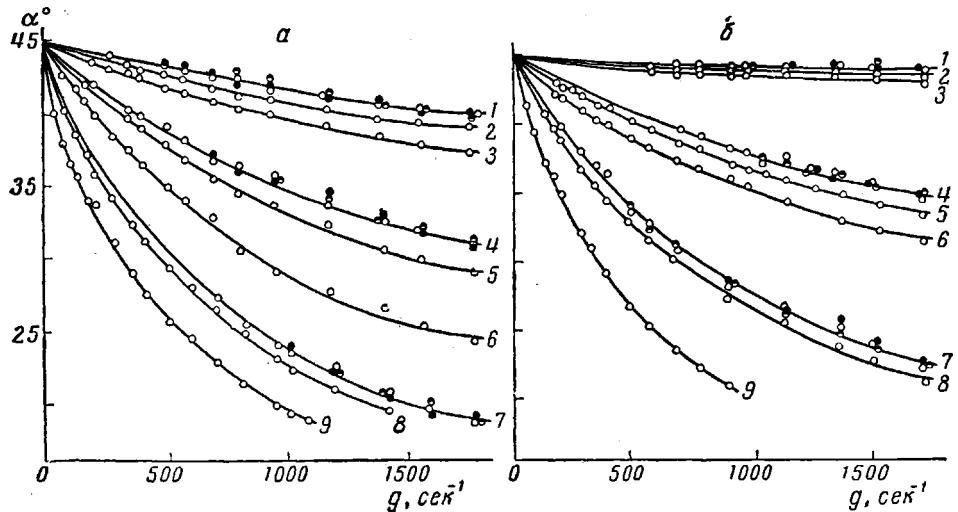


Рис. 2. Зависимость углов ориентации α от градиента скорости g .

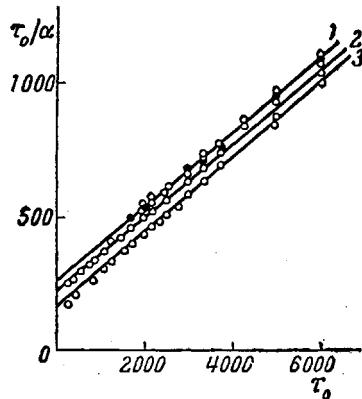
a — концентрации, $g/100$ мл. Атактический полистирол, IV фракция: 1 — 0,091, 0,147, 0,282; 2 — 0,459; 3 — 0,614; III фракция: 4 — 0,071, 0,144, 0,215; 5 — 0,410; 6 — 0,780; I — фракция: 7 — 0,051, 0,071, 0,100; 8 — 0,158; 9 — 0,270. b — концентрации, $g/100$ мл. Атактический полистирол, VI фракция: 1 — 0,71, 1,00, 3 — 1,41; 2 — 2,03, 3 — 2,41. Изотактический полистирол: 4 — 0,059, 0,115, 0,207; 5 — 0,628; 6 — 0,632. Атактический полистирол, II фракция: 7 — 0,040, 0,074, 0,143; 8 — 0,255; 9 — 0,60

Для получения величины $[\phi/g] = (\phi/g)_{g \rightarrow 0}$ существенно дойти до столь малых концентраций, когда дальнейшее разбавление уже не изменяет хода кривой $\alpha = f(g)$. Только в этом случае касательная к кривой $(\phi/g)_{g \rightarrow 0} = f(c)$ параллельна оси C [10].

Выполнение этого условия в наших опытах хорошо видно из рис. 2, a и b , так что величины $[\phi/g]$, полученные в результате экстраполяции, представленной на рис. 4, можно считать вполне надежными.

Рис. 3. Экстраполяция результатов измерений углов ориентации по методу Лерея [21] для фракции I.

Концентрация, $g/100$ мл: 1 — 0,051, 0,071, 0,100; 2 — 0,158; 3 — 0,270



В четвертом столбце таблицы даны значения $[\phi/g]$, а в пятом столбце величины коэффициентов вращательной диффузии, вычисленные по формуле (3).

Двойное лучепреломление Δn для всех исследованных фракций в области малых градиентов пропорционально g . На рис. 5 показана зависи-

Характеристические величины фракций полистирола в бромоформе

M фракций атактического полистирола	$[\eta]_{100}$, мл/г в бромоформе	$M \cdot 10^{-6}$	$[\frac{\phi}{g}] \cdot 10^5$ рад·сек	D врац.	$[n] \cdot 10^7$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	$F \cdot 10^6$ слабая	$F \cdot 10^6$ сильная
I	6,9	4,26	84,0	100	8,7	12,8	0,40	1,00
II	5,9	3,16	51,2	165	7,7	13,0	0,34	0,83
III	3,9	2,60	26,8	310	4,9	12,7	0,18	0,50
IV	2,4	1,35	10,2	820	3,1	13,2	0,18	0,40
V	1,6	0,78	—	—	—	—	—	—
VI	1,2	0,57	1,7	4900	1,53	13,2	0,05	0,14
VII	0,91	0,40	—	—	—	—	—	—
VIII	0,62	0,24	—	—	0,80	12,9	—	—
Изотактический полистирол	2,6	1,5	9,2	905	5,1	19,7	0,09	0,28

мость величины $(\Delta n/gc\eta_0)_{g=0}$ от концентрации c , откуда найдены значения характеристического двойного лучепреломления $[n] = (\Delta n/gc\eta_0)_{g=0, c \rightarrow 0}$ и отношения $[n]/[\eta]_0$ (см. таблицу).

Среднее значение $[n]/[\eta]_0 = 13,0$ дает для атактического полистирола величину оптической анизотропии статистического сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2) = -145 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, что совпадает с результатами других авторов [13].

Как уже указывалось выше, природа эффекта, наблюдаемого

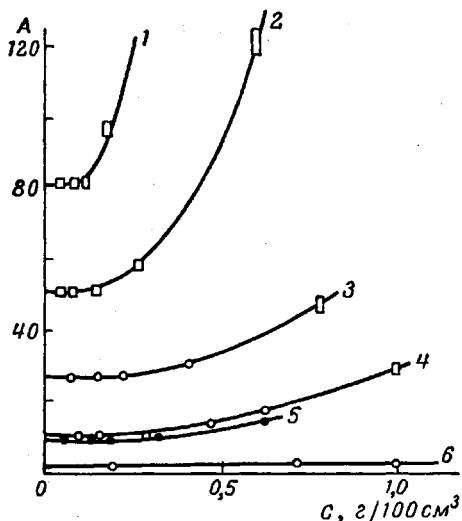


Рис. 4

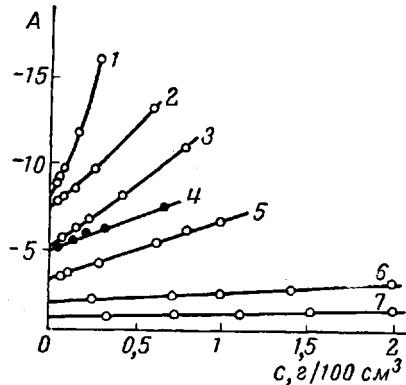


Рис. 5

Рис. 4. Концентрационная зависимость величин $(\phi/g)_{g=0} \cdot 10^5$ (A)

Фракции атактического полистирола: 1 — I; 2 — II; 3 — III; 4 — IV; 5 — VI; 6 — изотактический полистирол

Рис. 5. Концентрационная зависимость величины $(\Delta n/gc\eta_0)_{g=0} \cdot 10^7$ (A)

Фракции атактического полистирола: 1 — I; 2 — II; 3 — III; 5 — IV; 6 — VI; 7 — VIII; 4 — изотактический полистирол

при весьма малых градиентах скорости, является дискуссионной. Различие между ориентационной и деформационной теориями особенно заметно проявляется при рассмотрении выражений, которые они дают для характеристических значений угла ориентации (равенства (1) и (4)).

Поэтому при обсуждении результатов работы мы, в первую очередь, рассмотрим зависимость $[\phi/g]$ от β . Для наглядности при сравнении результатов разных авторов удобно разделить уравнение (4) на M , так как дефор-

мационный член пропорционален M и в такой системе координат размерность оси ординат совпадает с размерностью B^* .

На рис. 6 представлена зависимость величины $[\phi/g]/M$ от $[\eta]_0$ согласно нашим результатам (прямая 1) и по данным работы Цветкова и Саввона [12] (прямая 2). Обе прямые идут в начало координат, т. е. в уравнении (4) $B^* = 0$.

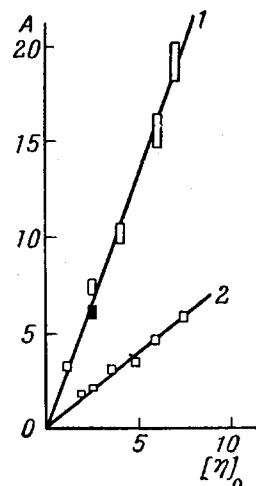
Заметим, что интервал значений $[\phi/g]/M$ для полистирола в бромоформе простирается от $3 \cdot 10^{-11}$ до $20 \cdot 10^{-11}$, в бензole от $1 \cdot 10^{-11}$ до $6 \cdot 10^{-11}$. В то же время, в опытах с варьированием η_0 на оси ординат отсекается величина $B^* = (3 \div 5) \cdot 10^{-11}$, лежащая внутри этих интервалов.

Наклон прямых позволяет вычислить величину K . В нашем случае она равна $K = 33,3$, что хорошо согласуется с представлениями ориентационной теории.

Совпадение прямых рис. 1 в бромоформе и в бензole позволяет провести сравнение результатов измерений углов ориентаций при одинаковых термодинамических условиях и разных η_0 . Вязкость бромоформа $\eta_0 = -2,1 \text{ cпуз}$ в 3 раза превышает вязкость бензола $\eta_0 = 0,65 \text{ спуз}$. Значения K для этих двух растворителей совпадают. В двух последних столбцах таблицы приведены величины внутренней вязкости F , вычисленные по формуле (4). Значения h^2 , необходимые для расчета, взяты нами в соответствии с измерениями, проведенными в работах [16, 22]. Как видно, величины F заметно зависят от M , что не согласуется с представлениями деформационной теории.

Рис. 6. Зависимость величины $[\phi/g]/M \cdot 10^{11}$ (A) от характеристической вязкости $[\eta]_0$

Светлые точки относятся к фракциям атактического полистирола, черная — к изотактическому полистиролу. Высота прямоугольников характеризует погрешность опытов. 1 — полистирол в бромоформе; 2 — полистирол в бензole по данным работы Цветкова и Саввона [12]



Поводом для исследования фракции изотактического полистирола послужили некоторые результаты работы Цветкова и Магарика [23]. Напомним, что при исследовании нефракционированного изотактического полистирола характеристическая величина ориентации $[\phi/g]$ заметно превышала значение $[\phi/g]$ для фракции атактического полистирола при совпадении характеристической вязкости этих двух полимеров. Возможной причиной этого расхождения авторы считали полидисперсность изотактического образца.

Как видно из рис. 6, точка, соответствующая фракции изотактического полистирола, находится на прямой, построенной по результатам измерений фракций атактического полистирола. Это еще раз подтверждает обнаруженную ранее нечувствительность гидродинамических свойств и размеров макромолекул к стереорегулярности их строения [24].

С другой стороны, оптическая анизотропия изотактического полистирола ($\alpha_1 - \alpha_2 = -220 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$), как и в работе [23], в 1,5 раза превышает оптическую анизотропию атактического полистирола.

Таким образом, подтверждается предположение Цветкова [25] о том, что отличие оптической анизотропии изотактического и атактического полимеров объясняется различием только лишь оптических свойств мономерного звена, а не различием конформации макромолекул в растворе.

В заключение выражаем глубокую благодарность В. Н. Цветкову за интерес к настоящей работе.

Выводы

1. Проведено исследование зависимости угла ориентации и двойного лучепреломления от градиента скорости и концентрации раствора атактического и изотактического полистиролов в бромоформе.

2. Результаты исследований хорошо согласуются с выводами ориентационной теории. Константа $K = 33$, определяемая из наклона прямых $[\phi/g]$ от β , совпадает с величиной K , полученной Цветковым и Саввоном.

3. Характеристическая величина ориентации $[\phi/g]$ фракции изотактического полистирола соответствует величинам $[\phi/g]$ для фракций атактического полистирола, что подтверждает обнаруженную ранее нечувствительность гидродинамических свойств и размеров макромолекул к стереорегулярности их строения.

4. Оптическая анизотропия фракции изотактического полистирола в 1,5 раза более оптической анизотропии фракций атактического полистирола, как и в работе Цветкова и Магарика. Этот результат в сочетании с выводом, изложенным в предыдущем пункте, иллюстрирует справедливость предположения о том, что отличие оптической анизотропии изотактического и атактического полимеров объясняется только лишь различием оптических свойств мономерного звена, а не различием конформации макромолекул в растворе.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, H. Kuhn, R. Buschne, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, **25**, 1, 1951.
2. W. Kuhn, H. Kuhn, *Helv. chim. acta*, **26**, 1394, 1943; **28**, 1533, 1945; **29**, 71, 1946.
3. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberberg, *J. Polymer Sci.*, **14**, 193, 1954.
4. J. Riseman, J. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **16**, 565, 1948; **17**, 442, 1949.
5. H. Kuhn, *J. Colloid Sci.*, **5**, 331, 1950.
6. A. Peterlin, H. A. Stuart, *Z. Phys.*, **112**, 1, 1939.
7. R. Cerd, *J. Chim. phys.*, **48**, 59, 1951; **52**, 53, 1955; R. Cerd, *J. Polymer Sci.*, **12**, 35, 1954; **20**, 216, 1956.
8. R. Cerd, *J. Polymer Sci.*, **23**, 125, 1957; *J. Phys. Rad.*, **19**, 122, 1958.
9. I. Leray, *Compt. rend.*, **241**, 1741, 1955; *J. Polymer Sci.*, **23**, 167, 1957; *Thèses*, Strasbourg, 1959.
10. R. Cerd, *Compt. Rend.*, **230**, 81, 1950; *J. Polymer Sci.*, **48**, 85, 1951.
11. C. Wolff, *Thèses*, Strasbourg, 1960.
12. В. Н. Цветков, С. М. Саввон, *Ж. техн. физ.*, **26**, 348, 1956.
13. В. Н. Цветков, *Вестник Ленинградского гос. университета*, № 22, 39, 1961.
14. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, *Ж. эксперим. и теор. физ.*, **23**, 690, 1952; *Ж. техн. физ.*, **25**, 447, 1955.
15. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, *Высокомолек. соед.*, **3**, 276, 1961.
16. E. Kunst, *Recueil trav. chim.*, **69**, 125, 1950.
17. О. В. Каллистов, *Ж. техн. физ.*, **29**, 70, 1959.
18. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, *Вестник Ленинградского гос. университета*, № 8, 163, 1954.
19. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, *Докл. АН СССР*, **97**, 647, 1954.
20. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, *Докл. АН СССР*, **106**, 42, 1956.
21. I. Leray, *Compt. Rend.*, **246**, 107, 1958.
22. N. I. Notley, P. Debue, *J. Polymer Sci.*, **17**, 99, 1955.
23. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, *Докл. АН СССР*, **127**, 840, 1959.
24. См., например, ссылки [8—12] в работе [23].
25. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, *Высокомолек. соед.*, **2**, 1176, 1960; В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Н. Н. Бойцова, М. Г. Окунева, *Международный симпозиум по макромолек. химии*, Москва, июнь 1960 г., секция II, 378; *J. Polymer Sci.*, **54**, 635, 1961.

FLOW BIREFRINGENCE OF POLYSTYRENE SOLUTIONS
IN BROMOFORM

V. G. Baranov, S. Ya. Magarik

S u m m a r y

The flow birefringence, orientation angle and viscosity of bromoform solutions of atactic polystyrene fractions have been investigated. The thermodynamic conditions of polystyrene—bromoform solutions have been found to coincide with those of polystyrene—benzene, thus making possible a comparison of the present results with those of Tsvetkov and Savvon for the benzene solutions. In both cases the straight lines $[\varphi/g] = f(M\eta_0[\eta]_0)$ pass through the origin of the coordinates and have identical slopes $k = 33.3$ on threefold difference in viscosity. This bears evidence in favor of the orientation theory. The intrinsic value of the orientation angle $[\varphi/g]$ of the isotactic polystyrene fraction coincides with that for atactic polystyrene, the optical anisotropy being higher by a factor of 1.5. The difference in optical anisotropy and at the same time coincidence of hydrodynamical properties and sizes of the macromolecules of the two types of polymers, is explained by the difference in the optical properties of the monomer unit rather than by difference in conformation of the macromolecules in solution.