

УДК 678.01 : 53+678.744+678.746

**ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ—ПОЛИСТИРОЛ**

B. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Магарик

В работе [1] было показано, что исследование гидродинамических и оптических свойств растворов привитых сополимеров может служить для определения тонких деталей строения их макромолекул.

Для количественной оценки оптической анизотропии статистического сегмента макромолекулы привитого сополимера $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ была предложена формула:

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_s = (\alpha_1 - \alpha_2)_m - \frac{S_m}{4P_0} \frac{x}{1-x} (\alpha_1 - \alpha_2)_0, \quad (1)$$

где индексы m и 0 относятся соответственно к молекулам основной цепи (хребта) и боковой цепи (привеска), P — коэффициент полимеризации, x — весовая доля прививаемого компонента, S — число мономерных звеньев, составляющих один статистический сегмент. Последняя величина может служить количественной мерой равновесной (скелетной) гибкости гауссовой цепи [2].

Равенство (1) получено в предположении, что привитые цепи достаточно длинны, так что их вклад в оптическую анизотропию макромолекулы сополимера можно считать не зависящим от длины и равным их персистентной анизотропии [3].

Сопоставление экспериментальных результатов по двойному лучепреломлению с теорией анизотропии персистентных цепей привело к выводу [1] о меньшей гибкости цепей полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС) в составе привитого сополимера по сравнению с линейными цепями соответствующих гомополимеров.

В настоящей работе на той же системе ПММА — ПС [4] исследовалось влияние молекулярных весов M и соотношения компонент на размеры, конформацию и оптическую анизотропию привитых сополимеров.

Типы исследованных сополимеров, их молекулярные веса и весовой состав компонент, а также условные обозначения, выбранные для дальнейшего изложения, приведены в табл. 1. Буквы А и В относятся к различию хребта ПММА, римские цифры соответствуют длинам привесок ПС, а индексы 1 и 2 указывают на весовую долю (большое или малое содержание) ПС.

Состав привитых сополимеров определяли по инкременту ($\Delta n/c$) в бромоформе при помощи поляризационного интерферометра. Оценка M компонент и привитых сополимеров проведена на основании измерений коэффициентов диффузии и вязкости. Результаты приведены в табл. 1.

Там же приведены вычисленные по составу $M_{\text{выч}}$ привитых сополимеров. Различие в значениях молекулярных весов, по-видимому, обусловлено полидисперсностью образцов. Методика измерений и соответствующие формулы приведены ранее [1].

Оптическую анизотропию определяли методом двойного лучепреломления в потоке в динамооптиметре с внутренним ротором длиною 3 см. Для измерений углов ориентации использовали универсальный динамооптиметр [5] с длиною ротора 10 см.

Таблица 1
Характеристика исходных образцов

Образец	$M \cdot 10^{-3}$	$\Delta n/c$ в бромоформе	x	$M_{\text{выч}} \cdot 10^{-3}$	Образец	$M \cdot 10^{-3}$	$\Delta n/c$ в бромоформе	x	$M_{\text{выч}} \cdot 10^{-3}$
A	70				AI ₁	500	см. [1]	0,90	700
B	580	-0,087	0,00	-	BI ₁	4040	-0,005	0,87	4400
I	2				BI ₂	1000	-0,075	0,13	670
II	24	0,008	1,00	-	BII ₁	4030	-0,003	0,88	4800

На рис. 1 приведена зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g для образцов BII₁ в бромоформе. В том же образце обнаружена зависимость угла ориентации α от g , показанная на рис. 2, причем специальные исследования эффекта Керра не обнаружили в растворах каких-либо примесей. В растворах осталь-

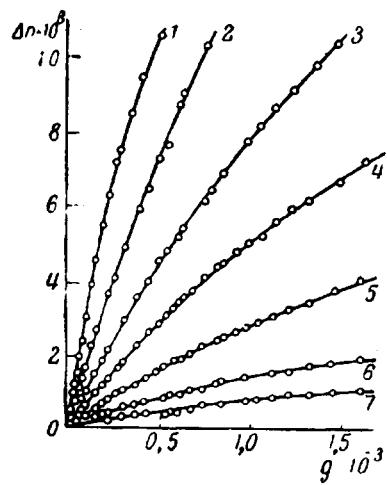


Рис. 1

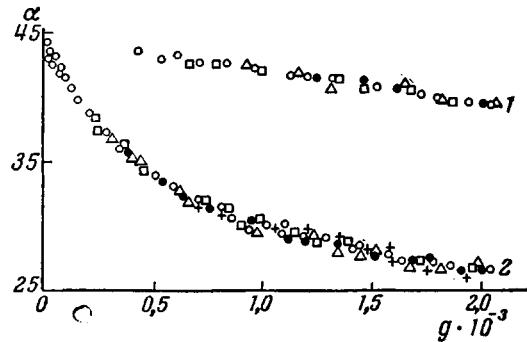


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g сек^{-1} для образца BII₁ в бромоформе

Концентрации c , г/100 мл: 1 — 0,235; 2 — 0,139; 3 — 0,082; 4 — 0,051; 5 — 0,027; 6 — 0,013; 7 — 0,006

Рис. 2. Зависимость угла ориентации α от градиента скорости g сек^{-1} для образца BII₁

Концентрации c , г/100 мл: 1 — в метилэтилкетоне: \circ — 0,189; \square — 0,155; \triangle — 0,107; \bullet — 0,052
2 — в бромоформе: \circ — 0,235; \square — 0,139; \triangle — 0,082; \bullet — 0,051; $+$ — 0,027

ных сополимеров величина α практически не отличалась от 45° , а зависимость Δn от g была прямолинейной во всей области g ламинарного потока (рис. 3).

По найденным экстраполяционным величинам характеристического двойного лучепреломления $[n] = (\Delta n / gc\eta_0)_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0}$ и характеристической вязкости $[\eta]$ были вычислены значения оптической анизотропии статистического сегмента макромолекул привитых сополимеров согласно равенству [6]

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

не учитывающему эффекта формы $[n]_f$ [7].

Последний может быть оценен с использованием формулы [8].

$$[n]_f = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{M}{120\pi\rho^2 RT} \frac{(n_k^2 - n^2)^2}{n^3} \cdot f(p) \quad (3)$$

Таблица 2

Влияние молекулярных весов и соотношения компонент привитых сополимеров ПММА ПС на характеристики их молекул в растворе

Образец	Растворитель	$[\eta]$, 100 мк/с	$[\eta] \cdot 10^3$	$[\eta] \cdot 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$ см^3	$D \cdot 10^2$	S	E'
A	Бензол	0,46	—	—	24 [12]	—	6 [2]	—
B	{ Бензол Бромоформ	1,30 1,40	— —	— —	— —	0,58 9,4	— 8 [2]	— —
II	Бензол	—	—	—	—	—	—	—
AI ₁ [1]	Бромоформ	0,45	3,60	80	870	—	16	—
BI ₁	{ Бензол Бромоформ	0,25 0,24	1,65 1,66	66 69	740 770	1,5	— 15	— —
BI ₂	Бромоформ	1,38	0,89	—	30	0,45	— —	— —
BIII ₁	{ Бензол Бромоформ Метилэтилкетон	0,91 0,97 0,55	— 61 65	— 626 1180	— 6980 —	1,0 — —	48 — —	1,5 — 1,1

В этих равенствах n и n_k — показатели преломления полимера и растворителя соответственно, ρ — плотность полимера, η_0 — вязкость растворителя, c — концентрация раствора, $f(p)$ — функция асимметрии макромолекулы p . R , k и T — общепринятые обозначения.

Все результаты эксперимента сведены в табл. 2.

Учет эффекта формы, вносимого цепью ПММА в бромоформе, существен только для образца BI₂. Приведенная для него в таблице величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ получена в предположении что, как обычно, $p = 2$.

Хотя наши результаты еще не столь многочисленны, чтобы строить количественную теорию оптической анизотропии привитых сополимеров, мы можем заметить некоторые закономерности и попытаться интерпретировать их с точки зрения, высказанной в работе [1].

1. Уменьшение частоты прививок при прочих равных условиях должно приводить к резкому уменьшению оптической анизотропии привитых сополимеров. Так, например, вклад боковых цепей макромолекул BI₂, согласно (1), должен быть в 40 раз ($0,13/0,87 : 0,87/13$) меньше, чем у полимера BI₁, что действительно имеет место только по порядку величины. Однако в данном случае более правомерно сравнивать полимер BI₂, в котором привески расположены в среднем через 135 мономерных звеньев хребта, с основной цепью ПММА В, что дает при $S = 6$ величину $(\alpha_1 - \alpha_2)_s = 27,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g сек^{-1} для образца BI₁ в бромоформе

Концентрации c , $\text{г}/100 \text{ мл}$: 1 — 1,070; 2 — 0,808; 3 — 0,568; 4 — 0,382; 5 — 0,215

нию оптической анизотропии привитых сополимеров. Так, например, вклад боковых цепей макромолекул BI₂, согласно (1), должен быть в 40 раз ($0,13/0,87 : 0,87/13$) меньше, чем у полимера BI₁, что действительно имеет место только по порядку величины. Однако в данном случае более правомерно сравнивать полимер BI₂, в котором привески расположены в среднем через 135 мономерных звеньев хребта, с основной цепью ПММА В, что дает при $S = 6$ величину $(\alpha_1 - \alpha_2)_s = 27,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

2. Сравнение образцов AI₁ и BI₁ показывает, что длина основной цепи при прочих равных условиях практически не меняет оптической анизотропии привитых сополимеров. Имеющееся различие в величинах $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ может быть отнесено за счет x .

Такое совпадение оптической анизотропии макромолекул привитых сополимеров с различными длинами основной цепи (но с одинаковыми

привесками) совершенно аналогично постоянству ($\alpha_1 - \alpha_2$) для гомологического ряда линейных полимеров [9, 10] и означает, что равновесная гибкость (число мономерных звеньев в одном сегменте S) макромолекул привитого сополимера не зависит от длины хребта.

3. Роль длины боковых цепей становится наглядной при сравнении образцов ВI₁ и ВII₁, в которых практически одинаково x , и, следовательно, тип ветвления в обеих макромолекулах: в первой структуре боковые ветви длиною в 20 мономерных звеньев чередуются через 2 мономерных звена на основной цепи, во второй, соответственно — 200 и 20.

В то же время, величина оптической анизотропии второй структуры в 10 раз превышает первую, что может быть отнесено за счет значительного увеличения скелетной жесткости.

Для оценки последней выразим в формуле (1) оптическую анизотропию статистического сегмента через оптическую анизотропию мономерного звена ($a_{\parallel} - a_{\perp}$):

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = (a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot S \quad (4)$$

Предположим далее, что гибкость цепей ПММА и ПС при образовании привитых структур уменьшается одинаковым образом, т. е.

$$S_m = S_0 \equiv S. \quad (5)$$

Тогда равенство (1) переходит в

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_s = S (a_{\parallel} - a_{\perp})_m - \frac{S^2}{4P_0} \frac{x}{1-x} (a_{\parallel} - a_{\perp})_0. \quad (6)$$

Принимая из экспериментальных данных для линейных полимеров, что $(a_{\parallel} - a_{\perp})_0 = -28 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [11] и $(a_{\parallel} - a_{\perp})_m = 4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [12], получим величины S , указанные в табл. 2.

Таким образом, равновесная жесткость цепей привитых сополимеров намного превышает обычно получаемую для линейных полимеров ПС и ПММА. При этом величина S возрастает в 2,5–3 раза при удлинении привесков от 20 до 200 мономерных единиц.

Другой оценкой равновесной жесткости макромолекул исходного ПММА в сополимерах ВI₁, ВII₁ может служить сравнение их размеров. В принципе, для такой оценки можно было бы использовать уравнение Флори [13]:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M} \quad (7)$$

Однако применение для этой цели соотношений между $[\eta]$ линейного и разветвленного полимеров [14] требует определения отношения квадратов их радиусов в условиях, соответствующих отсутствию дальнодействия (θ -растворитель) [15]. Поэтому количественное сравнение $[\eta]$ для привитых сополимеров и ПММА не имеет смысла. Единственno, что можно соопасовать, это величины $[\eta]$ для образцов ВI₁ и ВII₁, так как их M , тип ветвления и термодинамические условия опыта практически не отличаются. Тогда оказывается, что объем макромолекул ВII₁ в 0,97 / 0,24 = 4 раза более объема макромолекул ВI₁. К тому же заключению приводят и сравнение коэффициентов диффузии этих сополимеров.

С другой стороны, можно убедиться, что такое раздувание макромолекул происходит практически изотропно без существенного изменения асимметрии формы. Для этого оценим величину p для образца в ВII₁ на основании измерений двойного лучепреломления в бромоформе и метилэтилкетоне. Используя метод расчета, описанный в работе [16], найдем величину эффекта формы $[n]_f = 343 \cdot 10^{-8}$, откуда по формуле (3) $p = 2,5$, т. е. как в обычных линейных гомополимерах.

Одновременно с увеличением равновесной жесткости при переходе от ВI₁ к ВII₁ наблюдается заметное уменьшение кинетической гибкости, т. е.

скорости изменения конформации макромолекул. Наиболее непосредственно кинетическая гибкость макромолекул в растворе проявляется в зависимости динамического двойного лучепреломления от градиента скорости.

Для полимеров, обладающих большой внутренней вязкостью, преобладание ориентации над деформацией в потоке должно приводить к меньшему, чем линейному, возрастанию двойного лучепреломления при больших g [17].

Как видно из рис. 1, такой характер носит зависимость Δn от g для образца ВП₁, тогда как все другие образцы в исследованном интервале дали прямолинейный ход Δn от g .

Суждение о кинетической гибкости макромолекул может быть сделано также при исследовании характеристических углов ориентации

$$\left(\frac{\pi/4 - \alpha}{g} \right)_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \equiv \left[\frac{\Phi}{g} \right].$$

В предельных случаях абсолютно жестких и абсолютно гибких макромолекул теория приводит к простой зависимости [18]

$$\left[\frac{\Phi}{g} \right] = E' \frac{M[\eta]\eta_0}{RT}. \quad (8)$$

Теоретическая величина E' в известной мере зависит от модельных представлений (гидродинамическая прозрачность, асимметрия формы макромолекул), однако наиболее чувствительна она к кинетической гибкости макромолекул.

Для абсолютно гибких гауссовых цепей $E' = 0,1 - 0,2$; для абсолютно жестких E' меняется от 0,7 до 0,9.

Для образца ВП₁ при восьмикратном изменении параметра $M[\eta]\eta_0 RT$ обнаружено удовлетворительное согласие с равенством (8). При этом величина E' указывает на большую кинетическую жесткость макромолекул полимера ВП₁ (ср. табл. 4 в работе [2]).

Выводы

1. Исследована оптическая анизотропия привитых сополимеров полиметилметакрилат — полистирол, отличающихся молекулярными весами и соотношением компонент.

2. Уменьшение частоты прививок приводит к резкому уменьшению оптической анизотропии привитых сополимеров.

3. Обнаружено совпадение оптической анизотропии привитых сополимеров, отличающихся только молекулярными весами основной цепи, что свидетельствует о независимости равновесной гибкости последней от ее длины.

4. Удлинение боковой цепи вызывает значительное увеличение оптической анизотропии, что может быть вызвано заметным уменьшением равновесной гибкости как боковой, так и основной цепи в этом случае.

5. Уменьшение равновесной гибкости одновременно сказывается и на увеличении объема макромолекул привитых сополимеров без существенного изменения асимметрии их формы.

6. Параллельно с уменьшением равновесной гибкости наблюдалось уменьшение кинетической гибкости макромолекул, что приводило к нелинейной зависимости двойного лучепреломления от градиента скорости и к большим величинам коэффициента E' в явлении ориентации макромолекул в потоке.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 5, 3, 1963.
 2. В. Н. Цветков, Вестн. Ленингр. ун-та, № 22, Серия физ. и хим., вып. 4, 39, 1961.
 3. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
 4. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 1366, 1962.
 5. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 23, 690, 1952.
 6. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 26, 1394, 1943; 28, 1533, 1945.
 7. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
 8. В. Н. Цветков, Усп. физ. наук, 80, 51, 1963.
 9. В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., 23, 151, 1957.
 10. С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Ж. физ. химии, 33, 835, 1959.
 11. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 127, 840, 1959.
 12. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1176, 1960.
 13. P. I. Flory, Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953.
 14. B. H. Zimm, R. W. Kilb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1952.
 15. A. K. Крон, О. Е. Птицын, Высокомолек. соед., 5, 412, 1963.
 16. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Л. С. Мухина, Ж. эксперим. и теор. физ., 30, 649, 1959.
 17. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 29, 71, 1946.
 18. R. Cerg, J. Phys. Rad., 19, 122, 1958.
-

OPTICAL ANISOTROPY OF POLYMETHYLMETHACRYLATE—POLYSTYRENE GRAFT COPOLYMERS

V. N. Tsvetkov, S. I. Klenin, S. Ya. Magarik

Summary

A comparative investigation of the optical anisotropy of polymethylmethacrylate—polystyrene graft copolymers differing in number and length of the components has been made. It has been shown that the framework flexibility of such macromolecules is practically independent of the length of the backbone and considerably diminishes with increasing length of the side chain. The latter circumstance causes a marked, but isotropic increase in size of the macromolecules and a sharp increase in their optical anisotropy. The kinetic flexibility of the side chains diminishes with increase in their length.