

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

## СОЕДИНЕНИЯ

1964

№ 4

УДК 678.01:53

**ВЛИЯНИЕ БОКОВЫХ РАДИКАЛОВ НА ОПТИЧЕСКУЮ  
АНИЗОТРОПИЮ И ФОРМУ МАКРОМОЛЕКУЛ  
В РАСТВОРЕ**

***B. H. Цветков, B. E. Бычкова***

Опыт показывает, что величина и структура боковых радикалов цепных макромолекул существенно влияют на динамооптические свойства их растворов [1]. В настоящей работе проведено сравнительное изучение динамического двойного лучепреломления растворов полимеров с одинаковой основной цепью, но различающихся строением боковых групп: полифенилметакриламид (ПФМА), полихлорфенилметакриламид (ХФМА) и поли-*n*-карбэтоксифенилметакриламид (КЭФМА). Образцы были синтезированы в лаборатории Котона Соколовой и Четыркиной.

Молекулярные веса фракций ПФМА были определены по светорассеянию их растворов в ацетоне, а для фракций КЭФМА — вычислены по значениям их характеристических вязкостей  $[\eta]$  в этилацетате по формуле, полученной в работе [2]. Значения  $[\eta]$  и молекулярных весов  $M$  для всех фракций приведены во 2-м и 3-м столбцах табл. 1. Все измерения вели при 20°. Для измерений двойного лучепреломления использовали установку, описанную ранее [3].

Таблица 1

## ПФМА и КЭФМА в этилацетате

(от $\partial n/\partial c$  равен 0,236 для ПФМА и 0,215 для КЭФМА)

Образец и фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$M \cdot 10^{-6}$	$[n] \cdot 10^3$	$[\alpha]_f^{10} \cdot 10^8$	$p^0$	$\Phi \cdot 10^{-23}$	$[n]/s \cdot 10^6$	$[\eta]_f \cdot 10^3$	$p$	$\Phi \cdot 10^{-23}$
ПФМА	0,93	1,560	81,0	88,2	2,40	1,8	12,3	75,9	2,02	1,5
	0,64	0,820	45,5	50,5	2,16		8,5	42,0	2,04	
	0,32	0,300	12,8	15,2	2,03		4,2	11,0	1,85	
	0,25	0,160	5,3	7,2	1,96		3,3	3,9	1,68	
КЭФМА	1,09	1,140	63,0	82,4	2,48	2,7	22,6	59,8	2,20	2,0
	1,02	1,050	56,0	74,2	2,46		21,4	53,1	2,16	
	0,79	0,760	39,0	53,1	2,44		16,4	36,7	2,12	
	0,60	0,540	24,4	35,1	2,39		12,4	22,7	2,04	
	0,41	0,340	16,0	23,3	2,44		8,5	14,8	2,07	
XIII	0,30	0,230	7,0	12,3	2,23		6,2	6,1	1,78	
XVII										

**Двойное лучепреломление фракций в толуидине.** Для определения собственной анизотропии макромолекул было изучено двойное лучепреломление фракций в отсутствие эффекта формы. В качестве растворителя был выбран о-толуидин с показателем преломления  $n_s = 1,572$  и вязкостью  $\eta_0 = 4,27 \cdot 10^{-2}$  пас. Инкремент показателя преломления  $\partial n/\partial c$  для ПФМА равен 0,06, для ХФМА — 0,025 и для КЭФМА — 0,015 ( $\partial n/\partial c$  были получены Кленниным при помощи поляризационного интерферометра). Полученные величины  $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$  графически представлены как функция концентрации  $c$  на рис. 1. Отрицательная по знаку величина  $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$  остается в пределах погрешности опыта постоянной при изменении  $c$ . Экстраполированные к  $c = 0$  значения  $[\Delta n/g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$  приведены в 3-м столбце табл. 2.

Таблица 2

Характеристические значения двойного лучепреломления и вязкости фракций ПФМА, ХФМА и КЭФМА в толуидине

Образец и фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \cdot 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^3$	$(\alpha \parallel - \alpha \perp)_{\text{теор}} \cdot 10^{10}$	$s$	$(\alpha \parallel - \alpha \perp)_{\text{эксп}} \cdot 10^{10}$	$\gamma = \frac{(\alpha \parallel - \alpha \perp)_{\text{эксп}}}{(\alpha \parallel - \alpha \perp)_{\text{теор}}}$
ПФМА	II	1,43	-9,0	-	-	-	-
	VII	0,64	-9,0	-103	-13	8	-88,3
ХФМА		0,22	-14,0	-160	-20	8	-101,0
КЭФМА	II	1,41	-20,9	-	-	-	0,20
	IX	0,62	-20,3	-235	-23,5	10	-120,0

**Двойное лучепреломление фракций в этилацетате.** Анизотропию формы макромолекул определяли по двойному лучепреломлению растворов ПФМА и КЭФМА в этилацетате ( $n_s = 1,372$ ;  $\eta_0 = 0,45 \cdot 10^{-2}$  пуз.). Для всех исследованных фракций наблюдаемое двойное лучепреломление положительно в соответствии с большой величиной эффекта формы. На рис. 2 приведены экстраполяционные графики величины двойного лучепреломления, а значения характеристических величин  $[n] = \lim_{c \rightarrow 0; g \rightarrow 0} (\Delta n/g c \eta_0)$  помещены в 4-м столбце табл. 1.

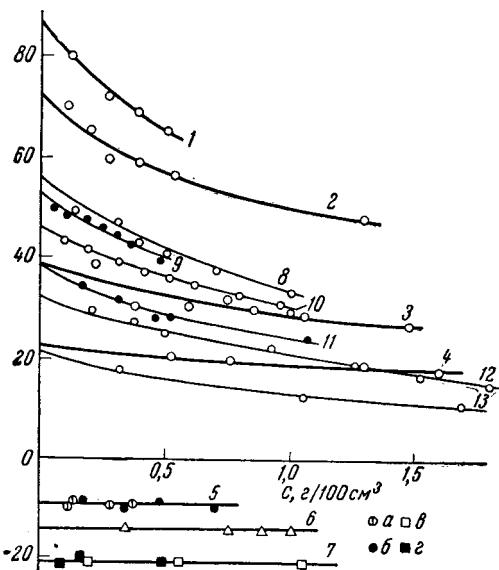


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной величины  $[\Delta n/g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$  для растворов ПФМА, ХФМА и КЭФМА. ПФМА в толуидине:  $a$  — II фракция;  $b$  — VII фракция;  $c$  — V фракция;  $d$  — VII фракция;  $e$  — ПФМА в толуидине;  $f$  — II фракция;  $g$  — IX фракция; КЭФМА в этилацетате:  $h$  — II фракция;  $i$  — III фракция;  $j$  — V фракция;  $k$  — IX фракция;  $l$  — XIII фракция;  $m$  — XVII фракция КЭФМА. По оси ординат:  $[\Delta n/g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0} \cdot 10^{10}$  (A).

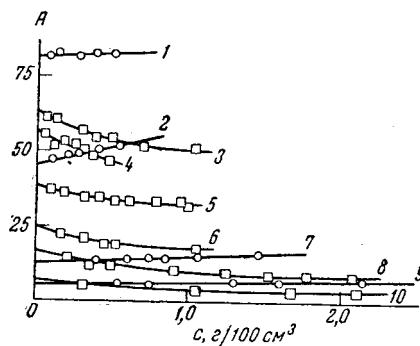


Рис. 2

Рис. 2. Концентрационная зависимость приведенной величины двойного лучепреломления  $(\Delta n/g c \eta_0)_{g \rightarrow 0}$  в этилацетате:  $1$  — I фракция ПФМА;  $2$  — II фракция ПФМА;  $3$  — II фракция КЭФМА;  $4$  — III фракция КЭФМА;  $5$  — V фракция КЭФМА;  $6$  — IX фракция КЭФМА;  $7$  — V фракция ПФМА;  $8$  — XIII фракция КЭФМА;  $9$  — VII фракция ПФМА;  $10$  — XVII фракция КЭФМА. По оси ординат:  $(\Delta n/g c \eta_0)_{g \rightarrow 0} \cdot 10^4$  (A).

### Обсуждение результатов

а) Анизотропия цепи. Теория двойного лучепреломления в потоке, учитывающая собственную анизотропию макромолекул [4] и анизотропию их макро- и микроформы [5—8], дает для характеристического двойного лучепреломления  $[n]$  величину, определяемую выражениями (13) — (15) работы [8].

В растворителе (толуидин), где  $n_k = n_s$ ,  $[n] = [n]_e$ . Тогда, зная  $[n]_e$  и  $[\eta]$ , можно определить собственную анизотропию сегмента ( $a_1 - a_2$ ). Найденные значения ( $a_1 - a_2$ ) приведены в 4-м столбце табл. 2. По величине ( $a_1 - a_2$ ) можно определить анизотропию мономерного звена ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ), если известно число мономерных единиц  $S$  в сегменте, по уравнению:  $(a_1 - a_2) = S(a_{\parallel} - a_{\perp})$ . Для ПФМА  $S = 8$ , для КЭФМА  $S = 10$  [1]. Значения ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ )<sub>эксп</sub> для этих образцов приведены в 5-м столбце табл. 2.

С другой стороны, можно теоретически подсчитать по схеме тензорной аддитивности величину ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ )<sub>теор</sub>. В 7-м столбце табл. 2 представлены результаты вычислений, проведенных в предположении жесткого закрепления боковой группы (включая и плоскость фенильного кольца) в плоскости, перпендикулярной цепи главных валентностей. Как видно, ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ )<sub>эксп</sub> оказываются значительно меньше теоретически рассчитанных. Это говорит о наличии некоторой свободы вращения боковых радикалов. Если условно моделировать это вращение поворотом группы как целого вокруг связи С—С, то угол поворота оказывается порядка 50°. В действительности вращение вокруг связей значительно сложнее. Увеличение размера бокового радикала приводит к образованию добавочных внутримолекулярных взаимодействий.

В этом можно убедиться, сравнив отношение величин  $\gamma = (a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{эксп}} / (a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{теор}}$  (см. 8-й столбец табл. 2). Так как ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ )<sub>теор</sub> вычислены в предположении вполне жесткой трансконфигурации боковой цепи, то с увеличением длины последней можно было бы ожидать уменьшения  $\gamma$ , поскольку для реальной гибкой цепи отклонения от трансконфигурации должны увеличиваться при ее удлинении. Между тем, с удлинением бокового радикала величины  $\gamma$ , во всяком случае, не уменьшаются. Это обстоятельство может быть объяснено лишь уменьшением свободы вращения боковой группы за счет дополнительных взаимодействий, вызванных усложнением структуры группы. Такими взаимодействиями могут быть как стерические помехи, так и внутримолекулярные водородные связи. В то же время совершенно очевидно, что эти специфические взаимодействия, приводящие к увеличению жесткости боковых групп, не создают упорядоченной вторичной структуры в основной цепи (например, типа жесткой спирали), поскольку анизотропия цепи постоянна в ряду фракций одного и того же полимера (см. табл. 2). Последнее свойство характерно для гауссовых цепей и совершенно не совместимо с упорядоченной спиральной конформацией типа синтетических полипептидов [10].

б) Эффект формы. Значения суммарного эффекта формы  $[n]_f^0$ , определенного экспериментально, представлены в 5-м столбце табл. 1. Если считать, что весь эффект формы определяется эффектом макроформы  $[n]_f$  и принять  $[n]_f^0 = [n]_f$ , то, используя найденные значения  $[n]^0$ , можно определить осевое отношение  $r^0$  молекулярного клубка. Значения  $r^0$  приведены в 6-м столбце табл. 1, а в 7-м столбце той же таблицы — коэффициенты Флори  $\Phi^0$ , вычисленные с использованием уравнения (15) работы [10].

Мы видим, что для ПФМА найденные значения  $r^0$  и  $\Phi^0$  близки к значениям, получаемым обычно для гибких полимеров. Напротив, для КЭФМА эти величины оказываются значительно большими. Очевидно, для этого полимера необходим учет эффекта микроформы  $[n]_{fs}$  [10]. Действительно, ПФМА и КЭФМА имеют тяжелые боковые радикалы и соответственно большую массу сегмента,  $M_g$  равно для них 162 и 235. По уравнению (14) работы [10], полагая коэффициент формы сегмента  $(L_2 - L_1)_s = 4,5$  (что соответствует  $p_s = 3,5 - 4,0$ ), можно оценить величину эффекта микроформы. Значения  $[n]_{fs}$  представлены в 8-м столбце табл. 1. Как видно из таблицы, для КЭФМА, имеющего большую боковую группу,  $[n]_{fs}$  составляет уже от 27 до 50% от полного наблюдаемого эффекта формы  $[n]_f^0$  для различных фракций.

С учетом  $[n]_{fs}$ , полагая  $[n]_f = [n]^0 - [n]_{fs}$ , находим истинные значения эффекта макроформы  $[n]_f$ , приведенные в 9-м столбце табл. 1. В последних двух столбцах приведены величины  $r$  и  $\Phi$ , вычисленные с использованием полученных значений  $[n]_f$ . Эти величины находятся в удовлетворительном согласии с соответствующими значениями для статистических клубков.

в) Концентрационная зависимость эффекта формы. Можно ожидать [6, 8, 11], что для растворов, где основная роль в суммарном эффекте формы принадлежит эффекту макроформы, зависимость  $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$  от параметра  $[\eta] \cdot c$  является универсальной. Экспериментальная зависимость  $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$  от  $c$  для растворов ПФМА и КЭФМА

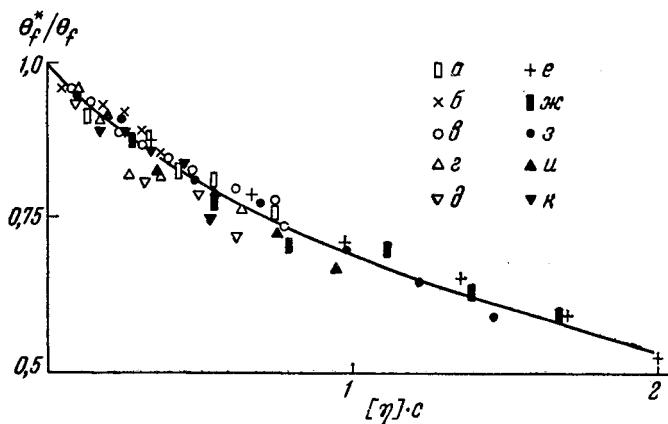


Рис. 3. Концентрационная зависимость относительной анизотропии формы  $\theta_f^* / \theta_f$  для ПИБ в гексане и КЭФМА в этилацетате.

КЭФМА: а — II фракция, б — III фракция, в — V фракция, г — IX фракция, д — XVII фракция; ПИБ —  $M \cdot 10^{-6} [\eta] \cdot 10^{-2}$ : л — 9,8; 6,8; ж — 6,9; 5,9; з — 5,3; 4,9; и — 4,3; 3,8; к — 1,2; 1,8

приведена на рис. 1. На рис. 3 те же величины приведены как функция параметра  $[\eta] \cdot c$  для фракций КЭФМА в этилацетате и полиизобутилена (ПИБ) в гексане [9]. Точки, соответствующие образцам с молекулярными весами в интервале от 0,2 до  $10 \cdot 10^6$ , группируются около одной кривой, иллюстрируя универсальное значение параметра  $[\eta] \cdot c$  в концентрационной зависимости эффекта формы гибких цепей в растворе.

Таким образом, наличие больших взаимодействующих боковых групп в макромолекулах КЭФМА хотя и приводит к эффекту микроформы более заметному, чем у большинства гибких цепных полимеров, однако не вносит существенных изменений в закономерности эффекта макроформы, которые остаются вполне соответствующими закономерностям, обычным для статистических клубков.

### Выводы

1. Измерено двойное лучепреломление в потоке и вязкости растворов ПФМА, ХФМА и КЭФМА в толуидине, где  $n_h \approx n_s$ . Показано, что сегментная анизотропия молекул возрастает с удлинением бокового радикала, что может быть приписано влиянию дополнительного взаимодействия боковых цепей, возрастающего с увеличением их размеров.

2. Изучение двойного лучепреломления и вязкости растворов ПФМА и КЭФМА в этилацетате позволяет отделить эффект формы от эффекта собственной анизотропии и обнаруживает заметную роль эффекта микроформы в наблюдаемом суммарном эффекте формы.

3. Изучение эффекта макроформы, а также зависимости анизотропии молекул от молекулярного веса, приводит к выводу, что форма молекул всех исследованных полимеров в растворе соответствует конфигурации статистического клубка.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
4 IV 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков. Вестник ЛГУ, 1961, № 22, 39.
2. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., 3, 1805, 1961.
3. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 25, 447, 1955.
4. Н. Кихн, W. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1934, 1943; 28, 1533, 1954.
5. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
6. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, J. Polymer. Sci., 30, 297, 1958.
7. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, О. Б. Птицын, С. Я. Котляр, Ж. техн. физ., 28, 1428, 1958.
8. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 5, 740, 1963.
9. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, А. Е. Грищенко, Вестник ЛГУ, 1962, № 4, 59.
10. В. Н. Цветков, В. В. Митин, В. Р. Глушенкова, А. Е. Грищенко, Н. Н. Бойцова, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 5, 453, 1963.
11. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Сб.: Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 83.

---

## EFFECT OF SIDE CHAINS ON THE OPTICAL ANISOTROPY AND SHAPE OF MACROMOLECULES IN SOLUTION

V. N. Tsvetkov, V. E. Bychkova

### Summary

The flow birefringence and intrinsic viscosity of solutions of polyphenylmethacryl-amide (PPMA) and polyparacarbethoxyphenoxyphenylmethacrylamide (CEPMA) fractions in *o*-toluidine and ethyl acetate and of a non-fractionated specimen of polychlorophenylmethacrylamide in toluidine have been measured. It has been found that the difference in polarizabilities of the statistical segment  $\alpha_1 - \alpha_2$  is of negative sign and increases in absolute value with increase in the side chain. A study of the effect of micro- and macroshape led to the conclusion that in solution the molecules of the polymer under investigation possess the form of statistic coils, with an axis ratio of 2.