

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 7

УДК 678.01:53+678.744

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ УГЛЫ ОРИЕНТАЦИИ ДВОЙНОГО ЛУЧПРЕЛОМЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

B. Н. Цветков, B. П. Будтов

В работе [1] была исследована ориентация двойного лучепреломления в потоке растворов фракции полиметилметакрилата ($M = 1,6 \cdot 10^6$) в зависимости от вязкости растворителя (вязкость менялась от 0,3 до 15,6 спуз).

Было экспериментально показано, что в маловязких растворителях в области малых напряжений сдвига двойное лучепреломление в растворе цепного полимера является ориентационным эффектом, тогда как с увеличением вязкости растворителя природа двойного лучепреломления меняется — эффект становится деформационным.

В настоящей работе эти исследования продолжены с рядом фракций ПММА, различающихся молекулярными весами. Целью работы являлось изучение зависимости характеристических углов ориентации как от вязкости растворителя, так и от молекулярного веса в ряду полимергомологов.

Образцы и методика

Были исследованы фракции ПММА, полученного радикальной полимеризацией мономера и расфракционированного дробным осаждением гексаном из растворов в бензole.

Молекулярные веса фракций определяли методами седиментации и диффузии. Молекулярный вес фракции I/I был измерен также методом светорассеяния.

Полидисперсность фракции мы оценивали по кривым седиментации, считая распределение по M внутри фракции гауссовым. Тогда в среднем для всех фракций

$$M_w = 1,1M_n, \quad M_z = 1,17M_n,$$

где M_n , M_w , M_z — среднечисленный, средневесовой и средний молекулярные веса, соответственно.

Была изучена ориентация двойного лучепреломления растворов ПММА в тетрабромэтане (температура опыта менялась от 7 до 45°), в бромоформе и их смесях. Наблюдаемое двойное лучепреломление полностью определялось эффектом формы [1]. Для оптических измерений использовали универсальный динамооптиметр и оптическую установку, описанную ранее [2]; длина ротора составляла 10 см, ширина зазора — 0,8 см.

Измерения вязкости растворов проводили с экстраполяцией на $g = 0$. В таблице приведены молекулярные веса и характеристические вязкости фракций.

Полученные результаты и их обсуждение

При рассмотрении результатов измерения углов ориентации для различных напряжений сдвига и концентраций необходимо провести экстраполяцию полученных данных к бесконечному разведению и $g \rightarrow 0$,

Фракция, №	$M \cdot 10^6$	$B \cdot 10^3$	a_2	$\frac{B \cdot 10^{10}}{M}$	[n]
I/I	15,2	10,2	0,1	6,7	1040
A	12,4	9,1	0,1	7,1	1000
II	11,0	6,7	0,12	6,1	920
III	5,8	3,5	0,14	6,1	610
IV	3,7	2,0	0,15	5,5	420
Среднее			0,12	6,3	
V	1,6	1,3	0,2	8,1	350

поэтому измерения были проведены в области малых напряжений сдвига и концентраций раствора. На рис. 1, а и б в качестве примера приведены кривые, выражающие зависимость угла ориентации от градиента скорости для растворов фракций I/I, III в тетрабромэтане различных концентраций. Методами, предложенными в работе [3, 4], проведена экстраполяция на $g \rightarrow 0$ и $c \rightarrow 0$ и получена величина $[\tau] = [\tan 2\varphi / g]_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0}$, характеризующая время релаксации двойного лучепреломления.

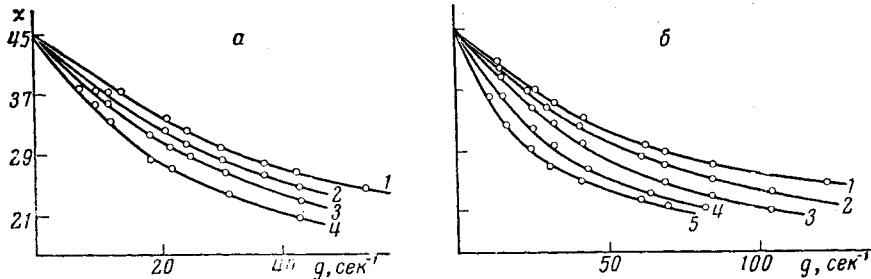


Рис. 1. Зависимость угла ориентации двойного лучепреломления: а — растворов фракции I/I

Концентрация ($c, \text{г/100 мл}$): 1 — 0,14; 2 — 0,12; 3 — 0,1; 4 — 0,08;

б — растворов фракции III

Концентрация ($c, \text{г/100 мл}$): 1 — 0,36; 2 — 0,31; 3 — 0,23; 4 — 0,16; 5 — 0,11

На рис. 2 приведена зависимость $[\tau]$ от $x = M[\eta]\eta_0 / RT$ (изменяется молекулярный вес, η_0 остается постоянной).

Экспериментальные точки ложатся на кривую, которая в области малых x аппроксимируется прямой, проходящей через начало координат.

Если рассмотреть область изменения $x \leq 10^{-2}$, то на рис. 2 (как и из данных других авторов [5—9]) видно, что $[\tau] = ax$, причем a есть функция вязкости растворителя [10]. Действительно, коэффициент a принимает значения 0,38; 0,44; 0,59; 0,69; при вязких растворителях — 15,6; 11,4; 9,1; 6,6 спузах. Таким образом, несмотря на то, что двойное лучепреломление имеет деформационную природу [1] в растворах ПММА в тетрабромэтане, характеристическое время релаксации прямо пропорционально $[\eta] \cdot M$, т. е.

$$[\tau] = a_1 x + b x / \eta_0, \quad (1)$$

где $a_1 = 0,15$; $b = 0,035$ для исследуемых растворов.

В области больших x зависимость $[\tau]$ от x иная. На рис. 3, а и б представлена зависимость $[\tau]$ от x для растворов каждой фракции ПММА (изменяется вязкость растворителя, молекулярный вес остается постоянным). Характер зависимости $[\tau]$ от η_0 указывает на деформационную природу наблюдавшегося эффекта [12]. Пряная 1 соответствует зависимости $[\tau] = f(x)$ для кинетически жесткого клубка [1] (растворы ПММА в маловязких растворителях). Отрезок В, отсекаемый на оси ординат, в теориях Серфа связывается с коэффициентом внутренней вязкости [10—11].

Рис. 2. Зависимость $[\tau]$ от x при постоянной вязкости растворителя

Числа у кривых — величина вязкости растворителя в спузах

мая 1 соответствует зависимости $[\tau] = f(x)$ для кинетически жесткого клубка [1] (растворы ПММА в маловязких растворителях). Отрезок В, отсекаемый на оси ординат, в теориях Серфа связывается с коэффициентом внутренней вязкости [10—11].

В таблице приведена величина этого отрезка для всех фракций. Там же приведены значения наклонов прямых a_2 , выражающих зависимость $[\tau]$ от η_0 при постоянном молекулярном весе. Для растворов фракций от IV до I/I эту зависимость можно выразить следующим образом:

$$[\tau] = a_2 x + 6 \cdot 10^{-10} M, \quad (2)$$

где для пяти высокомолекулярных фракций среднее a_2 равно: $a_2 \approx 0,12$. При этом, однако, для растворов V фракции данные не соответствуют

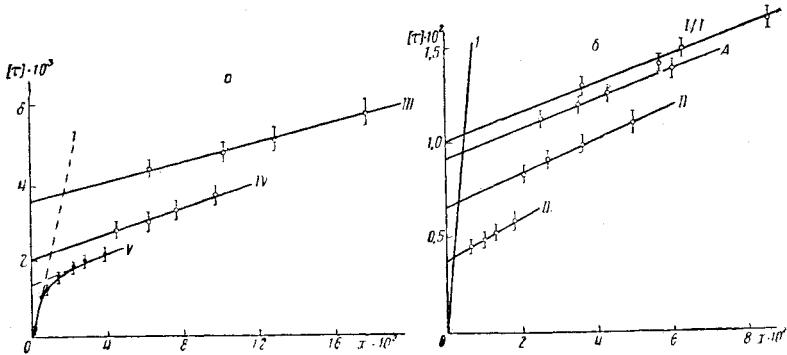


Рис. 3. Зависимость $[\tau]$ от x при постоянном молекулярном весе:
а — для растворов фракций V, IV, III; б — для растворов фракций I/I, A, II, III

зависимости $[\tau]$ от молекулярного веса, определяемой формулой (2), так как все точки для растворов этой фракции удовлетворяют зависимости $[\tau] \sim M[\eta]$ (см. рис. 2, а и формулу (1)).

Результаты измерения углов ориентации двойного лучепреломления в растворах ПММА можно суммировать следующим образом. При увеличении вязкости растворителя природа двойного лучепреломления изменяется от ориентационной до деформационной (молекула изменяет свои кинетические свойства: от жесткого клубка до легко деформируемого).

Для кинетически жесткой макромолекулы ранее было получено [1] (кривая I на рис. 3, а):

$$[\tau] = 2,2M[\eta]\eta_0 / RT. \quad (3)$$

Для деформируемой цепной макромолекулы ПММА нельзя представить зависимость $[\tau] = f(x)$ одной формулой, применяемой при любых значениях x . В этом случае надо различать две области изменения параметра x : $x < 10^{-2}$ и $x > 10^{-2}$. В первой области изменения x зависимость $[\tau]$ от молекулярного веса представляется в виде соотношения (1), во втором случае — в виде соотношения (2). Действительно, при изменении вязкости ($M = \text{const}$) растворителя отклонение от прямолинейной зависимости $\tau \sim M[\eta]\eta_0$ имеет место уже при $x \sim 10^{-3}$ [1], тогда как при изменении M ($\eta_0 = \text{const}$) отклонение от прямолинейной зависимости $\tau \sim M[\eta]\eta_0$ наступает лишь при $x \sim 10^{-2}$.

Таким образом, при $x < 10^{-2}$ зависимость $[\tau]$ от $M[\eta]$ соответствует случаю упруго-вязкой сферы [11], при $x > 10^{-2}$ — экспериментальному результату Лерея [12]. Зависимость $[\tau]$ от $[\eta]$ во втором случае ($x > 10^{-2}$) не ясна, так как второй член в формуле (2) может зависеть от характеристической вязкости образца. Изучение влияния характеристической вязкости на угол ориентации требует постановки специального эксперимента. Полученные результаты означают, что величина $M[\eta]\eta_0$ не может служить в качестве универсального параметра в теории внутренней вязкости лепных молекул.

В заключение приносим благодарность В. С. Сказке, Н. А. Никитину, Г. А. Дюжеву, В. Г. Эскину и О. З. Короткиной, а также И. А. Багровой за определение молекулярных весов фракций ПММА и вязкости их растворов.

Выводы

1. Измерены углы ориентации двойного лучепреломления растворов пяти фракций ПММА в вязких растворителях. Вязкость растворителя менялась от 3 до $15,6 \text{ cP}$, молекулярные веса — от $1,6 \cdot 10^6$ до $15,6 \cdot 10^6$.

2. Изучена зависимость характеристического времени релаксации двойного лучепреломления $[\tau] = (\tan 2\varphi / g)_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0}$ от вязкости растворителя и молекулярного веса. Природа двойного лучепреломления этих растворов — деформационная, однако зависимость $[\tau] = f(M[\eta]\eta_0)$ более сложная, чем предсказывают существующие теории.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
13 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., 6, 16, 1964.
2. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Ж. эксперим и теор. физ., 15, 276, 351, 1945.
3. В. П. Будтов, Вестн. ЛГУ, 4, 151, 1964.
4. В. П. Будтов, Вестн. ЛГУ, 4, 159, 1964.
5. В. Н. Цветков, С. М. Саввон, Ж. техн. физ., 26, 348, 1956.
6. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 5, 437, 1955.
7. В. Г. Баарнов, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 5, 1072, 1963.
8. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, А. Е. Грищенко, Вестн. ЛГУ, 4, 59, 1962.
9. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., 6, 304, 1964.
10. W. Kuhn, H. Kubn, R. Buschne, Ergebni. exakt. Naturwiss., 25, 1, 1951.
11. R. Cerf, J. Chem. Phys., 48, 59, 85, 1951.
12. J. Leray, J. Chem. Phys., 57, 323, 1960.

INTRINSIC ORIENTATION ANGLES OF BIREFRINGENCE OF POLYMETHYLMETHACRYLATE SOLUTIONS

V. N. Tsvetkov, V. P. Budtov

Summary

The dependence of the intrinsic orientation angle of birefringence upon the viscosity of the solvent ($3 \leq n \leq 15,6$ centipoise) and upon the molecular weight ($1,6 \cdot 10^6 \leq M \leq 15,6 \cdot 10^6$) and intrinsic viscosity $[\eta]$ has been investigated for solutions of polymethylmethacrylate fractions in tetrabromoethane, bromoform and their mixtures. The dependence $[\tau] = f(M[\eta]\eta_0)$ has been found to be more involved than that predicted by existing theory.