

УДК 678.01:53

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ НИЗКИХ
СТЕПЕНЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева

Значительный интерес представляет изучение полимеров небольших степеней полимеризации, являющихся связующим звеном между низкомолекулярными и высокомолекулярными веществами.

В настоящей работе методами динамического двойного лучепреломления и вязкости исследованы оптические свойства молекул низкомолекулярных фракций полистирола.

Известно, что в случае гибких макромолекул, не обладающих анизотропией формы, отношение динамооптической постоянной $[n]_i$ к характеристической вязкости фракции $[\eta]$ пропорционально сегментной анизотропии макромолекулы $(a_1 - a_2)$ [1] и не зависит от молекулярного веса образца M [2]

$$\frac{[n]_i}{[\eta]} = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45n_s kT} (a_1 - a_2). \quad (1)$$

Отсутствие зависимости $[n]_i / [\eta]$ от M нашло подтверждение в ряде экспериментальных работ (см., например, [3—8]) для очень широкого интервала молекулярных весов.

Однако при изучении растворов низкомолекулярных образцов поли-*α*-метилстиrola и полистирола в бромоформе обнаружено весьма резкое возрастание величины $[n]_i / [\eta]$ с ростом молекулярного веса [9], несмотря на отсутствие эффекта формы в этих системах.

В дальнейшем было исследовано оптическое поведение растворов низкомолекулярных фракций полистирола в бромоформе. Кроме того, изучены системы полистирол — диоксан, полистирол — циклогексан, в которых эффект формы должен играть существенную роль вследствие значительного различия в показателях преломления полимера n_k и растворителя n_s . Рассмотрим результаты этих исследований.

Образцы и методы исследования

Исходные образцы полистирола получены блочной полимеризацией в присутствии перекиси бензоила при 80° , а также полимеризацией в растворе при разных концентрациях мономера и активатора. Во всех случаях полимеризацию вели в отпаянных стеклянных ампулах без доступа воздуха.

Фракционирование проводили методом дробного осаждения. Молекулярные веса фракций определяли по их характеристическим вязкостям в бензole по соотношению, полученному Мейергофом [10] при изучении коэффициентов диффузии и седиментации фракций полистирола, лежащих в области $M = 10^3$ до $5 \cdot 10^5$.

Молекулярные веса и характеристические вязкости низкомолекулярных фракций полистирола

$[\eta] \cdot 100 \text{ мл/г}$ в бензоле	M , по вязкости	M , эбулиоскопи- чески и осмометри- чески	$[\eta] \cdot 100 \text{ мл/г}$ в бензоле	M , по вязкости	M , эбулиоскопи- чески и осмометри- чески
0,060	5600	5100*	0,194	32000	22000
0,074	7600	—	0,226	41000	
0,096	11000	—	0,218	40000	
0,102	12500	14000*	0,285	56000	
0,112	14000	16000*	0,294	59000	
0,150	21000	17000	0,384	83000	

* Из эбулиоскопии.

В таблице даны значения $[\eta]$ и M для изученных фракций полистирола. Там же помещены молекулярные веса нескольких фракций, найденные из эбулиоскопических и осмотических измерений*. Хорошее совпадение величин M , полученных разными методами, по-видимому, указывает на достаточную монодисперсность фракций.

Для изучения величины двойного лучепреломления служила оптическая установка с полутеневым эллиптическим компенсатором [11]. Разность хода, вносимая компенсатором, составляла $\delta = 0,028 \lambda$ ($\lambda = 5500 \text{ \AA}$).

Использованный динамооптиметр с внешним ротором [11, 12] имел зазор ΔR , равный $0,045 \text{ см}$, и рабочую длину $l = 10 \text{ см}$. Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре, в котором время истечения бензола при 21° составляло 136 сек.

Заметим, что растворы полистирол — бромоформ и полистирол — диксан исследовали при 21° , а полистирол — циклогексан — при температуре 34° , являющейся θ -точкой для этой системы.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Система полистирол — бромоформ. Для всех изученных здесь растворов полистирола в бромоформе величина двойного лучепреломления Δn возрастает пропорционально градиенту скорости потока g .

В ряде опытов было установлено [5, 8, 13], что величина $[\eta]_i / [\eta]$, полученная для фракций полистирола в бромоформе, остается постоянной в чрезвычайно широкой области молекулярных весов.

Известно [14], что в случае систем, не обладающих эффектом формы, отношение $[\eta]_i / [\eta]$ уравнения (1) может быть заменено величинами, найденными для конечных концентраций раствора c :

$$\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\eta_0(\eta_r - 1)} = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45n_s kT} (a_1 - a_2). \quad (2)$$

Здесь η_r — относительная вязкость раствора, η_0 — вязкость растворителя.

Отсутствие зависимости $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0} / \eta_0(\eta_r - 1)$ от концентрации раствора и молекулярного веса фракций подтверждено на ряде систем, в том числе и на системе полистирол — бромоформ [13, 15]. Опыт показал, что в растворах низкомолекулярных фракций полистирола в бромоформе зависимость $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0} / \eta_0(\eta_r - 1) = f(c)$ тоже имеет вид прямой, параллельной оси абсцисс. Однако для разных фракций эти прямые не совпадают, что иллюстрируется рис. 1, на котором изображены эксперимен-

* Пользуемся случаем выразить благодарность Н. А. Карапиной (ВНИИСК) и Л. Н. Веселовской (НИИПП) за эбулиоскопические и осмотические измерения.

тальные данные для нескольких исследованных фракций. Точки на оси ординат представляют собой значения $[n]_i / [\eta]$ для соответствующих фракций.

На рис. 2 изображена зависимость $[n]_i / [\eta]$ от M , полученная для фракций полистирола в бромоформе. Характер этой зависимости позволяет сделать качественный вывод о значительной жесткости коротких макромолекулярных цепей [1]. Количественная же интерпретация изложенных результатов связана с существенными трудностями, вызванными отсутствием теории оптической анизотропии коротких цепей.

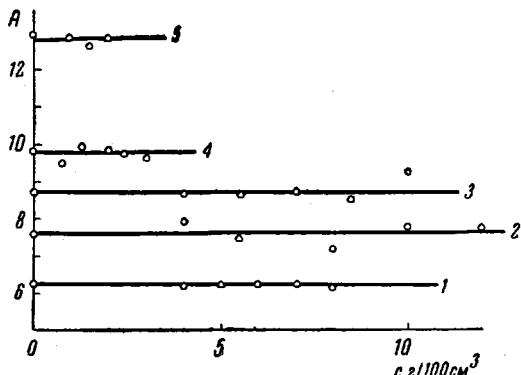


Рис. 1. Зависимость $\Delta n / [g\eta_0(\eta_r - 1)] = f(c)$ для фракций полистирола в бромоформе:
1 — $M = 5600$, 2 — $M = 7600$, 3 — $M = 11200$,
4 — $M = 44700$, 5 — $M = 110000$
По оси ординат: $[(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0} / \eta_0(\eta_r - 1)] \cdot 10^3$ (A)

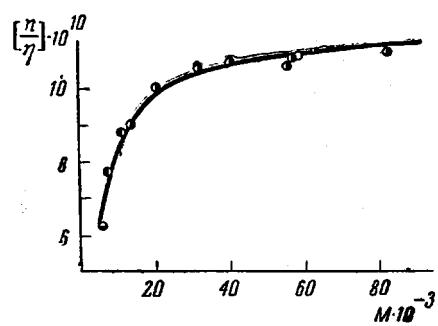


Рис. 2. Зависимость $[n]_i / [\eta] = f(M)$ для фракций полистирола разного фракционирования в бромоформе

Известно, что физические свойства полимерной цепи любой длины можно рассмотреть при помощи метода Порода [16, 17], моделирующего макромолекулу равномерно искривленной нитью, гибкость которой характеризуется персистентной длиной a , определяемой из соотношения:

$$\overline{\cos \theta} = e^{-L/a}.$$

Здесь $\overline{\cos \theta}$ — среднее значение косинуса угла θ , образованного направлениями начального и конечного элементов цепи, L — ее контурная длина.

Недавно метод Порода был применен [18, 19] для вычисления оптической анизотропии полимерной цепи $(\gamma_{||} - \gamma_{\perp})_L$ в зависимости от степени полимеризации z . В системе координат, связанной с вектором \vec{h} , соединяющим концы макромолекулы, полученное соотношение имеет следующий вид [18]:

$$(\gamma_{||} - \gamma_{\perp})_L = \frac{3}{5}(a_1 - a_2)(1 - e^{-5z/3s}). \quad (3)$$

Здесь s — число мономерных звеньев в сегменте свободно сочлененной цепи.

Из уравнения (3) следует, что с ростом степени полимеризации оптическая анизотропия цепи возрастает, стремясь к значению $\frac{3}{5}(a_1 - a_2)$, получаемому для статистических клубков [1]. Это находится в качественном согласии с нашими экспериментальными данными, если принять, что величина $[n]_i / [\eta]$ пропорциональна оптической анизотропии изучаемых частиц, как это имеет место для жестких и гибких макромолекул [20].

Следует, однако, отметить, что если в качестве s принять величину, получаемую обычно для поливиниловых цепей ($s = 8$), то уже при $z \approx 15$ теоретическая величина $(\gamma_{||} - \gamma_{\perp}) / [\frac{3}{5}(a_1 - a_2)]$ близка к своему предельному значению.

Наблюдаемое же на опыте возрастание оптической анизотропии разыгрывается в значительно более широкой области величин z (рис. 2). Более того, при постоянном значении s не удается совместить теоретическую кривую с экспериментальной (рис. 2). Однако это не свидетельствует о несправедливости уравнения (3), так как ввиду отсутствия теоретического соотношения между $[n]_i / [\eta]$ и $(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})$ для коротких цепей не представляется возможным провести сравнение для оптической анизотропии.

Полистирол в диоксане и циклогексане. В системе, обладающей эффектом формы, измеряемое отношение $[n] / [\eta]$ представляет собой сумму двух величин, пропорциональных собственной анизотропии и анизотропии формы [21]

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{[n]_k}{[\eta]} + \frac{[n]_f}{[\eta]}. \quad (4)$$

Согласно теории [21—22] уравнение (4) можно записать в следующем виде:

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{[n]_k}{[\eta]} + B(n_k - n_s)^2 \frac{M}{[\eta]}. \quad (5)$$

Таким образом, зависимость $[n] / [\eta]$ от $M / [\eta]$ должна изобразиться прямой. Отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, характеризует собственную анизотропию макромолекулы. Величина B , находимая из наклона прямой, содержит постоянные, связанные с изучаемой системой, в том числе функцию отношения осей молекулярного эллипсоида.

Результаты многочисленных экспериментов, выполненных в области больших значений M , находятся в хорошем согласии с выводами теории. Так, например, при изучении системы полистирол — диоксан [23—24] линейная зависимость $[n] / [\eta]$ от $M / [\eta]$ наблюдалась для фракций, молекулярные веса которых изменялись от $M \approx 1 \cdot 10^5$ до $M \approx 1,7 \cdot 10^7$.

Представляло интерес выяснить применимость теории эффекта формы к низкомолекулярным полимерам. В связи с этим было изучено двойное лучепреломление и вязкость растворов фракций полистирола в диоксане и циклогексане.

Согласно экспериментальным данным, приведенным на рис. 3, *a* и *b*, в области малых молекулярных весов величина $[n] / [\eta]$ практически не зависит от M . Это может свидетельствовать об одинаковом характере зависимости величин $-[n]_i / [\eta]$ и $+[n]_f / [\eta]$ от молекулярного веса фракции. Если при этом соблюдаются закономерности теории эффекта формы, то $[n]_i / [\eta]$ должно быть пропорционально $M / [\eta]$, т. е. $[n]_i \sim M$. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, полученными для фракций полистирола в бромоформе.

Справедливость теории эффекта формы в исследованном интервале молекулярных весов вытекает также из следующего: линейная зависимость между $[n] / [\eta]$ и $M / [\eta]$ предполагает постоянное значение $[n]_i / [\eta]$. Поэтому вычислим величины $[n] / [\eta]$, которые наблюдались бы для исследованных фракций полистирола в диоксане при предельном значении $[n]_i / [\eta]$. Для этого воспользуемся экспериментальными данными для системы полистирол — бромоформ.

Из рис. 3, *a* следует, что зависимость вычисленных величин $[n] / [\eta]$ от $M / [\eta]$ носит линейный характер. При этом изображенная здесь прямая является продолжением полученной ранее для высокомолекулярных фракций полистирола в диоксане [23, 24]. Это свидетельствует о том, что для изученных фракций отношение осей молекулярного эллипсоида близко к ожидаемому для гауссовых клубков. Заметим, что увеличение асимметрии молекулы с уменьшением молекулярного веса, ожидаемое из соот-

ношения между $[\eta]$ и M для фракций полистирола [10], должно наблюдаться при еще меньших степенях полимеризации [25].

Использование предельной величины $[n]_i / [\eta]$ приводит также к линейной зависимости $[n] / [\eta]$ от $M / [\eta]$ для фракций полистирола в циклогексане (рис. 3, б). Близкие значения P , получаемые для молекул по-

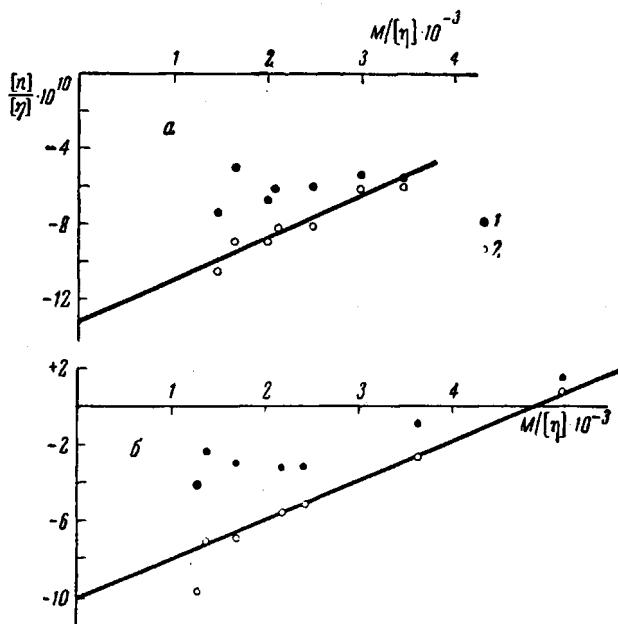


Рис. 3, а, б. Зависимость $[n] / [\eta]$ от $M / [\eta]$ для фракций полистирола:

1 — экспериментальные точки; 2 — вычислено при использовании предельного значения $[n]_i / [\eta]$

листиrola в диоксане и циклогексане, подтверждают сделанный ранее вывод о незначительном влиянии объемных эффектов на симметрию молекулярного клубка.

Выводы

Изучение двойного лучепреломления и вязкости растворов низкомолекулярных фракций полистирола в разных растворителях показало, что в области малых молекулярных весов: 1) отношение $[n] / [\eta]$, пропорциональное оптической анизотропии растворенных частиц, является функцией M и в том случае, когда изучаемая система не обладает эффектом формы. При этом динамооптическая постоянная, обусловленная собственной анизотропией макромолекул, пропорциональна молекулярному весу фракции; 2) закономерности, вытекающие из теории эффекта формы, остаются справедливыми в исследованном здесь интервале молекулярных весов.

Физический институт Ленинградского
государственного университета

Поступила в редакцию
26 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid Z., 101, 248, 1942.
2. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.
3. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 25, 447, 1955.
4. В. Н. Цветков, С. М. Саввой, Ж. техн. физ., 26, 348, 1956.

5. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., 30, 297, 1958.
 6. С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Ж. физ. хим., 33, 835, 1959.
 7. В. Н. Цветков, И. Н. Штеников, Ж. техн. физ., 29, 886, 1959.
 8. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, Высокомолек. соед., 6, 41, 1964.
 9. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Высокомолек. соед., 3, 1284, 1961.
 10. G. Me uerhoff, Z. Phys. Chem., 4, 335, 1955.
 11. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физ., 23, 690, 1952.
 12. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, Высокомолек. соед., 3, 276, 1961.
 13. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Красноперова, Высокомолек. соед., 1, 597, 1959.
 14. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
 15. Э. В. Фрисман, А. М. Марциновский, Н. А. Домнечева, Высокомолек. соед., 2, 1148, 1960.
 16. G. Porod, Monatsh. Chem., 80, 251, 1949.
 17. O. Kratky, G. Porod, Rec. trav. chim., 68, 1106, 1949.
 18. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
 19. Ю. И. Готлиб, Высокомолек. соед., 6, 389, 1964.
 20. W. Kuhn, H. Kuhn, R. Winchler, Ergebn. exakt. Naturwiss., 25, 1, 1951.
 21. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
 22. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, О. Б. Птицын, С. Я. Котляр, Ж. техн. физ., 28, 1428, 1958.
 23. Э. В. Фрисман, Э. Н. Архипова, Ж. техн. физ., 29, 198, 1959.
 24. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, Высокомолек. соед., 6, 34, 1964.
 25. G. Me uerhoff, Z. phys. Chem., 4, 346, 1955.
-

OPTICAL PROPERTIES OF POLYMERS OF LOW DEGREES OF POLYMERIZATION

E. V. Fritzman, M. A. Sibileva

Summary

The flow birefringence and viscosity of solutions of low molecular polystyrene fractions in three solvents have been investigated. It has been shown that also in the absence of a form effect the ratio of the dynamooptical constant $[n]$ to the intrinsic viscosity $[\eta]$, proportional to the optical anisotropy of the macromolecules, is a function of the molecular weight of the fraction M . For $M \approx (50-70) \cdot 10^3$, $[n]/[\eta]$ assumes its maximum value, which remains constant over a large range of molecular weights. The experimental data obtained for the low molecular fractions of polystyrene in dioxane and cyclohexane show that the relationships due to the form effect hold for the range of molecular weights investigated here.
