

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIIІІ

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1966

УДК 678.01:53

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ И ВЯЗКОСТЬ НЕКОТОРЫХ ОЛИГОМЕРОВ

B. Н. Цветков, Т. И. Гармонова, Р. П. Станкевич

Возросший за последнее время интерес к исследованиям в области цепных олигомеров объясняется как важностью практического применения этих соединений, так и возможностями использования их в виде систем, которые моделируют физико-химические свойства коротких цепных молекул, занимающих промежуточное положение между жесткими молекулами низкомолекулярных веществ и длинными идеально гибкими молекулярными цепями, описываемыми методами гауссовой статистики.

В настоящей работе с целью исследования конформационных, гидродинамических и оптических свойств олигомеров использованы методы вискозиметрии и динамического двойного лучепреломления. Объектами исследования являлись низкомолекулярные полиоксипропиленгликоли и полистиролы.

Образцы, методика, растворители. Полиэфиры представляли гомологический ряд линейных образцов, полученных на диоле, и гомологический ряд разветвленных образцов, полученных на триоле (ветвление типа звезды с тремя лучами). Полистиролы были линейными образцами различного молекулярного веса, полученными по способу анионной полимеризации. В отличие от полиэфиров — весьма вязких, слабо окрашенных жидкостей, полистиролы были порошкообразными веществами.

Измерения проводились с нефракционированными полимерами, имевшими заметную полидисперсность по молекулярным весам (особенно это относится к полистиролам). Среднечисленные молекулярные веса всех изученных образцов были определены методом газовой осмосметрии Бушным и Клениным [1].

В качестве растворителей при наших измерениях использовали циклогексанол, хлороформ и бензол. Для полиэфиров основным растворителем служил циклогексанол, преимуществами которого являются большая вязкость (~ 15 спуз) и показатель преломления, близкий к показателю преломления полимера.

Характеристические вязкости в этом растворителе были промерены в вискозиметре Оствалльда обычной методикой при термостатировании $\pm 0,05^\circ$. Экстраполяция на нулевую концентрацию была надежна, и разброс точек около прямых в большом интервале концентраций был мал. Измерения характеристических вязкостей некоторых линейных образцов полиоксипропилена были проведены также в хлороформе по методике, разработанной Каллистовым, при очень строгом термостатировании ($\pm 0,001^\circ$).

Были оценены также характеристические вязкости для двух олигомеров стирола в бензоле. Они оказались соответствующими (с точностью 20%) имеющимся в литературе формулам для олигомерных стиролов.

Измерения двойного лучепреломления в потоке проводили на обычной визуальной установке с использованием полутеневого слюдянного компенсатора; динамооптическими служили приборы с внешним ротором (длина ротора — 100 мм, ширина зазора — 0,5 мм) и приборы с внутренним ротором (длина роторов — 30 мм, ширина зазоров — 1; 0,5 и 0,3 мм).

Полученные результаты

В таблице представлены значения характеристических вязкостей $[\eta]$ для полиэфиров в циклогексаноле и в хлороформе, значения отношений $(\Delta n / \Delta \tau)$ двойного лучепреломления Δn к напряжению сдвига $\Delta \tau = g(\eta - \eta_0)$ (g — градиент скорости потока, η и η_0 — вязкости растворов и растворителей соответственно) для растворов полиэфиров в циклогексаноле и для полимеров в массе ($c = 100\%$).

Таблица I

Гидродинамические и оптические характеристики в ряду олигомеров оксициропиленгликоля

Образец, №	\bar{M}_n	$[\eta], \frac{100 \text{ см}^3}{\text{г}}$ в циклогексаноле, 21°	$[\eta], \frac{100 \text{ см}^3}{\text{г}}$ в хлороформе, 21°	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$ в растворе, 21°	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$ в массе, 21°	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau}$ $\left(\frac{\Delta n}{\Delta \varphi} \right)_{x \rightarrow \infty}$	$x = \frac{L}{a}$, $a = 7,5 \text{ \AA}$	Структура образца
6	450	0,019		0,72	0,72	0,52	3,5	
7	710	0,027		0,90	0,95	0,65	5,0	
8	1100	0,034	0,064	1,0	1,04	0,74	8,5	
9	1250	--	0,078	--	1,10	0,80	14,5	
11	2600	0,05	0,100	1,13	1,15	0,84	22,0	
3	3200	--	0,110	--	--	--	--	
12	640	0,021	--	0,67	0,90	--	--	
13	1050	0,034	--	0,87	1,0	--	--	
14	1400	0,042	--	0,95	1,11	--	--	
15	1800	0,046	--	1,07	1,22	--	--	
ПОП	$950 \cdot 10^3$	3,5т	--	1,38	--	--	10^4	Линейная

Примечание: ПОП — полиоксипропилен; 3,5т — в толуоле.

Измерения величин Δn и $\Delta \tau$ были проведены в широком интервале концентраций, от минимальных, доступных измерению ($\sim 5\%$), вплоть до измерений в массе. Экстраполяцией двойного лучепреломления к нулевой концентрации были получены значения динамооптических постоянных $[\eta]$. Отношения $[\eta] / [\eta]$ совпадают в пределах погрешностей с отношениями $\Delta n / \Delta \tau$ для растворов соответствующих образцов. Все представленные здесь растворы и жидкости были свободны от коллоидных примесей; во всех случаях зависимость Δn от g могла быть представлена прямыми линиями, проходящими через начало координат; угол ориентации был равен 45° .

На рис. 1 представлена зависимость $\Delta n / \Delta \tau$ от концентрации c для разветвленных и линейных образцов полиоксипропилена в циклогексаноле. Диапазон изменений c — от 0 до 100%. Измерения проведены в одном и том же динамооптиметре (приборе с внешним ротором длиной 100 мм). Крестики, обведенные кружком, обозначают данные, полученные при измерении в «малом» приборе с внутренним ротором, но специально скорректированные со значениями, полученными в «большом» приборе.

При измерениях в массе была изучена температурная зависимость эффекта Максвелла для всех образцов полиэфиров в интервале от 20 до 60° . Значения $(\Delta n / g\eta)T = \text{const}$ (где η — вязкость полимера в массе, T — абсолютная температура).

Как видно из рис. 1, значения $\Delta n / \Delta \tau$ для линейных полимеров в массе и в растворах в циклогексаноле практически совпадают. Для разветвленных образцов значения $\Delta n / \Delta \tau$ в растворах несколько меньше (примерно на 20—25%).

Уже на рис. 1 видно, что значения $\Delta n / \Delta \tau = [\eta] / [\eta]$ для образцов, отличающихся молекулярным весом, различны. На рис. 2 отложена за-

вистимость $\Delta n / \Delta \tau$ от молекулярного веса M для линейных и разветвленных полиэфиров по измерениям, проведенным в растворах в циклогексаноле и в массе. Здесь представлены две кривые. На верхнюю кривую ложатся точки, полученные для линейных образцов в растворах и в массе (одинаковые значения $\Delta n / \Delta \tau$) и для разветвленных образцов при измерениях в массе. Нижняя кривая содержит точки, полученные для разветвленных образцов в растворах.

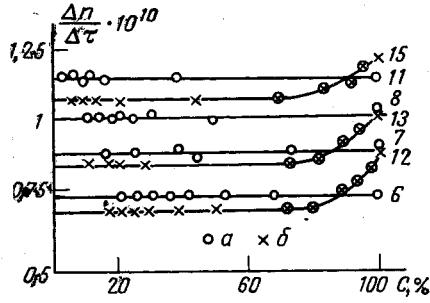


Рис. 1

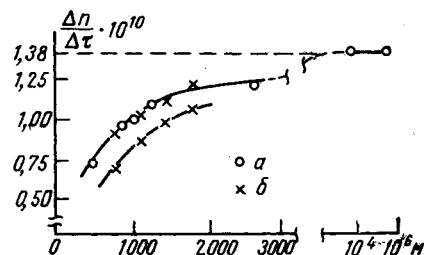


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\Delta n / \Delta \tau$ от концентрации для растворов линейных и разветвленных полиоксипропиленгликолей в циклогексаноле:

a — линейные образцы, *b* — разветвленные образцы. Цифры обозначают номер образца определенного молекулярного веса

Рис. 2. Зависимость $\Delta n / \Delta \tau$ от молекулярного веса для линейных полиэфиров в растворах циклогексанола и в массе (*a*) и для разветвленных полиэфиров (*b*) в растворах (нижняя кривая) и в массе (верхняя кривая)

ленных образцов в растворе. На этом графике, кроме того, нанесены значения $\Delta n / \Delta \tau$, которые получаются для высокомолекулярного полиоксипропилена. В этом же приборе нами был изучен образец полиоксипропилена с молекулярным весом $900 \cdot 10^3$ в растворах в циклогексаноне. Значение анизотропии его сегмента оказалось равным $+25 \cdot 10^{-25}$. Вторая точка, нанесенная на рис. 2 и тоже соответствующая сегментной анизотропии $+25 \cdot 10^{-25}$ (или $\Delta n / \Delta \tau 1,38 \cdot 10^{-10}$), получена из измерений фотоупругости в пленках. В последнем случае это был спицкий полимер, полученный на основе изучаемых олигомерных полиэфиров.

Данные по изучению динамического двойного лучепреломления полистиролов представлены ниже:

\bar{M}_n	1200	2200	3300	4200	6000	$1 \cdot 10^6$
$\Delta n / \Delta \tau \cdot 10^{10}, 10^\circ$	6,4	7	8,1	8,3	9,0	12
$\Delta n / (\Delta \tau)_\infty$	0,53	0,58	0,68	0,69	0,75	1,0
$x = \frac{L}{a}, a = 10 \text{ \AA}$	3	5	8	10	15	2400

На рис. 3 отложена зависимость $\Delta n / \Delta \tau$ от молекулярного веса M для полистиролов в бензole. На графике приведено также предельное значение величины $\Delta n / \Delta \tau$, полученное при измерении высокомолекулярных полистиролов ($M = 1 \cdot 10^5$ и $M = 1 \cdot 10^6$) в бромоформе.

Обсуждение результатов

На рис. 4 отложены значения $\lg [\eta]$ в зависимости от $\lg M$ для линейных и разветвленных образцов полиэфиров в циклогексаноле (прямая I). Интервал молекулярных весов не велик, но точки неплохо ложатся на прямую с наклоном, близким к 0,5. Прямая I рис. 4 соответствует зави-

симости

$$[\eta]^{21^\circ} = KM^m, \quad (1)$$

где $K = 1 \cdot 10^{-3}$, $m = 0,5$.

Сходные выражения (как по величине K , так и по значению m) были получены для ряда других олигомерных систем [2—4].

Для линейных олигомеров оксициропилена в хлороформе была получена нами аналогичная зависимость с тем же показателем степени $m = 0,5$

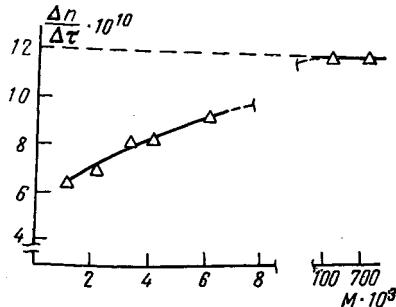


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\Delta n / \Delta t$ от молекулярного веса для растворов полистирола в бензоле

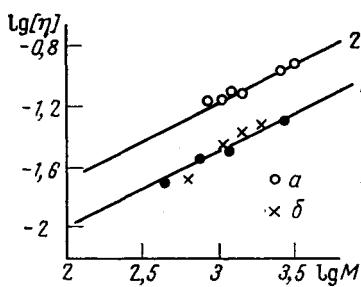


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $lg [\eta]$ от $lg M$ для растворов линейных (a) и разветвленных (b) полизифиров в циклогексаноле (1) и для растворов линейных полизифиров в хлороформе (2)

при M (прямая 2 рис. 4); однако абсолютные значения вязкости $[\eta]$ в этом растворителе оказались вдвое больше, чем в циклогексаноле. Аналогичный результат был получен в случае олигомеров оксиэтиленгликоля [4]. Различия в вязкости растворов в циклогексаноле и в хлороформе, по-видимому, объясняются различным влиянием этих двух растворителей на скелетную жесткость (близкодействие) молекулярной цепи, а не эффектами дальнодействия.

Действительно, хотя измерения вязкости проводились не в θ -растворителях, однако полученные значения m , близкие к 0,5, показывают, что параметр термодинамического набухания α близок к единице, т. е. что объемные эффекты (дальнодействие) практически не проявляются. Причиной этого, очевидно, является низкий молекулярный вес исследованных образцов, при котором термодинамические свойства системы полимер — растворитель не оказывают существенного влияния на конформацию макромолекул [5]. С другой стороны, уменьшение M в гомологическом ряду должно приводить к ослаблению внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия [6] и, следовательно, к увеличению m до значений, больших 0,5. Однако эксперимент этого не обнаруживает, из чего можно заключить, что для цепных гибких молекул, даже столь малого молекулярного веса, как исследованные здесь олигомеры, характерна малая гидродинамическая протекаемость (значительное гидродинамическое взаимодействие). Этим они резко отличаются от полужестких молекул со вторичной структурой, подобных производным целлюлозы или спиральным полипептидам [7].

Поскольку для рассматриваемых растворов термодинамическое набухание не играет существенной роли, их гидродинамические свойства следует описывать в рамках теорий, учитывающих только гидродинамическое взаимодействие [6, 8]. Используя теорию вязкости для модели червебразных цепей по Хирсту [8] и преобразуя формулу (26) работы [8],

можно получить выражение:

$$M/[\eta] = \frac{4}{2,2 \cdot 10^{23}} \left[\left(\frac{M_L}{2a} \right)^{3/2} \sqrt{M} + \frac{M_L^2}{2a} \cdot B \right], \quad (2)$$

где $B = 0,926 (\ln 2a / b) - 2,431 + b / d$, $(b / d)L$ — контурная длина цепи, a — персистентная длина, b — расстояние между бусами ожерелья, моделирующего молекулярную цепь, d — диаметр бус, M_L — молекулярный вес единицы длины цепи.

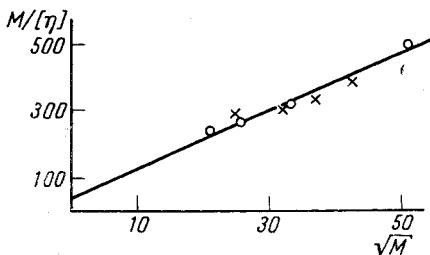


Рис. 5

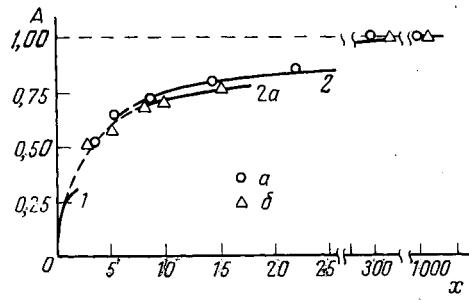


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $M / [\eta]$ от \sqrt{M} для линейных и разветвленных полигэфиров в циклогексаноле

Рис. 6. Зависимость $(\Delta n / \Delta t) / (\Delta n / \Delta t)_{x \rightarrow \infty}$ (A) от относительной контурной длины x для линейных полиоксипропиленгликолов (a) и полистиролов (b):

1, 2 — для полигэфира; 1, 2a — для полистирола (теоретические кривые)

На рис. 5 представлены экспериментальные значения $M / [\eta]$ в зависимости от \sqrt{M} для образцов полиоксипропилена в циклогексаноле. В соответствии с формулой (2) точки ложатся на прямую, наклон которой, равный $(M_L / 2a)^{3/2} \cdot (1 / 2,2 \cdot 10^{23})$, позволяет определить персистентную длину a . Использование данных рис. 5 дает величину $a = 5 \text{ \AA}$.

Как следует из приведенных выше результатов, в пределах точности наших измерений характеристическая вязкость «не чувствует» разветвленности полимеров. Это обстоятельство может объясняться незначительной степенью разветвленности исследованных образцов, поскольку трехлучевая звезда является наиболее слаборазветвленным представителем структур типа звезды [9].

При измерении динамического двойного лучепреломления в разбавленных растворах наблюдается некоторая небольшая разница между разветвленными и линейными образцами (верхняя и нижняя кривые на рис. 2). Измерение эффекта Максвелла для полигэфиров в массе не дает такого различия (верхняя кривая на рис. 2). Этот факт представляется вполне естественным, если принять во внимание, что всякое увеличение концентрации раствора, а тем более полное удаление растворителя уменьшает влияние конформационных свойств индивидуальных макромолекул на оптическую анизотропию среды. Двойное лучепреломление концентрированного раствора цепного полимера в потоке при напряжении сдвига Δt следует рассматривать как явление фотоупругости лабильной молекулярной сетки, подверженной растягивающему усилию с напряжением $\Delta p = 2\Delta t$ [11]. При этом величина коэффициента фотоупругости $\epsilon = \Delta n / \Delta p = 1 / 2\Delta n / \Delta t$, очевидно, не зависит от того, составлена ли эта сетка из линейных или разветвленных цепных молекул, поскольку при этом средняя длина одной ветви сетки в обоих случаях практически одинакова.

Более существенное влияние на величину наблюдавшегося двойного лучепреломления (как в растворе, так и в массе) может оказывать молекулярный вес полимера, если он достаточно мал, чтобы привести к отступ-

лением от закономерностей, соответствующих гауссовым цепям. Именно с этим явлением мы встречаемся при рассмотрении результатов, представленных на рис. 2 и 3, где отчетливо видно, что $\Delta n / \Delta t$ убывает с уменьшением молекулярного веса олигомеров оксипропиленгликоля и стирола.

Теория зависимости $\Delta n / \Delta t$ от молекулярного веса для растворов полужестких и коротких цепных молекул (к последним относятся и олигомеры) рассмотрена в работах [11, 12].

В области малых значений параметра $x = L/a$ двойное лучепреломление имеет ориентационную природу и величина $\Delta n / \Delta t$ может быть вычислена по формулам ориентации жестких частиц с учетом зависимости от оптической анизотропии [13] и геометрической асимметрии молекулы [11]. В этой области ($x < 3$) теоретическая зависимость $\Delta n / \Delta t$ от x представлена кривой 1 (рис. 6).

В области весьма больших x , когда молекулы имеют свойства идеально гибких гауссовых цепей и двойное лучепреломление является результатом ориентации и деформации молекул в потоке, величина $(\Delta n / \Delta t)_{x \rightarrow \infty}$ не зависит от x и вычисляется по формулам, аналогичным формулам фотоупругости набухшей полимерной сетки [14–16].

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta t} \right)_{x \rightarrow \infty} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (a_1 - a_2), \quad (3)$$

где $(a_1 - a_2)$ — сегментная анизотропия цепи, n — показатель преломления вещества. В промежуточной области умеренно больших и средних x двойное лучепреломление имеет сложную ориентационно-деформационную природу, в которой роль деформации уменьшается, а роль ориентации увеличивается с уменьшением x . При этом отклонение от зависимости [3] становится заметным, когда расстояние между концами молекулярной цепи h оказывается не пренебрежимо мало по сравнению с ее контурной длиной L . При этих условиях молекулярная цепь перестает быть гауссовой и к ней следует применять статистику ланжевеновых цепей, разработанную Куном и Грюном [16]. Используя результаты теории фотоупругости набухших ланжевеновых сеток [17], в применении к двойному лучепреломлению в потоке вместо (3) можно получить [12]:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} / \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} \right)_{x \rightarrow \infty} = 1 - \frac{6}{5} \frac{(\rho[\eta])^{2/3}}{x} \left(1 - \frac{14}{5x} \right) - \frac{84}{25} \left(\frac{\rho[\eta]^{2/3}}{x} \right)^2 \left(1 - \frac{6}{x} \right), \quad (4)$$

где ρ — плотность сухого полимера, $[\eta]$ — его характеристическая вязкость в изучаемом растворе.

Теоретическая зависимость (4) для полимеров оксипропиленгликоля и стирола (с учетом их значений ρ и $[\eta]$) представлена кривыми 2, 2а рис. 6 в области $x \geq 9$, для которой применимо выражение (4). Экстраполяция кривых на область малых x (пунктирная часть кривой) смыкает ее с начальным участком 1. Здесь же нанесены точки, соответствующие экспериментальным данным по двойному лучепреломлению, представленным в таблице и на рис. 2 и 3. Условия, при которых имеет место совмещение экспериментальных точек и теоретической кривой $(\Delta n / \Delta t) / (\Delta n / \Delta t)_{x \rightarrow \infty}$, позволяют определить персистентную длину a исследуемых полимерных цепей. При этом оказывается для полизэфира в циклогексаноле $a = 7,5 \text{ \AA}$ ($\pm 20\%$), для полистирола в бензole $a = 10 \text{ \AA}$. Значение a , полученное для полизэфира из динамооптических данных, удовлетворительно согласуется с приводившейся выше величиной, найденной нами из измерения характеристической вязкости по формуле (2). Кроме того, эти значения a для полистирола и полизэфира соответствуют гибкости аналогичных высокомолекулярных карбоцепных соединений, определяемой по светорассеянию их растворов [18].

Выводы

1. Измерены характеристические вязкости ряда линейных разветвленных полиоксипропиленгликолей в циклогексаноле.
2. Изучено динамическое двойное лучепреломление для растворов линейных и разветвленных полиэфиров различного молекулярного веса в широком диапазоне концентраций, включая полимеры в массе. Обнаружена зависимость $\Delta n / \Delta \tau$ от молекулярного веса.
3. Измерено динамическое двойное лучепреломление растворов ряда олигомерных стиролов в бензоле. Обнаружена зависимость $\Delta n / \Delta \tau$ от молекулярного веса.
4. Из зависимости характеристической вязкости полиэфиров от молекулярного веса по существующим гидродинамическим теориям определена персистентная длина их молекул.
5. Из исследованной зависимости $(\Delta n / \Delta \tau) / (\Delta n / \Delta \tau)_{x \rightarrow \infty}$ от относительной контурной длины x для линейных полиэфиров и полистиролов путем сравнения с теоретическими кривыми найдены значения персистентных длин для изученных олигомеров. Полученные значения a согласуются со значениями персистентных длин, полученными из измерений вязкости и светорассеяния для соответствующих высокомолекулярных соединений.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Бушин, С. И. Кленин, XII научная конференция Ин-та высокомолек. соед., Л., 1965, стр. 14.
2. T. Altages, D. Wyman, V. Allen, J. Polymer Sci., A2, 4533, 1964.
3. U. Bianchi, M. Dolpiaz, E. Patroni, Makromolek. Chem., 80, 112, 1964.
4. C. Rossi, C. Cuniberti, J. Polymer Sci., B2, 681, 1964.
5. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
6. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
7. В. Н. Цветков, Ю. И. Митин, И. Штеникова и др., Высокомолек. соед., 7, 1098, 1965.
8. Y. Neary, J. Chem. Phys., 40, 4506, 1964.
9. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 78, 4123, 1951.
10. A. S. Lodge, Trans. Faraday Soc., 52, 120, 1956.
11. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 7, 1468, 1965.
12. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 165, 360, 1965.
13. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
14. W. Kuhn, H. Kuhn, R. Buchner, Engebn. exact. Naturwiss., 25, 1, 1951.
15. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
16. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
17. W. Kuhn, R. Pasternak, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 30, 1705, 1948.
18. В. Е. Эскин, Успехи физ. наук, 32, 649, 1964.

FLOW BIREFRINGENCE AND VISCOSITY OF SOME OLIGOMERS

V. N. Tsvetkov; T. I. Garmonova, R. P. Stankevitch

Summary

It were studied the intrinsic viscosities of solutions of linear and branched polyoxypropyleneglycols and the formulae connecting viscosity and oligomer molecular weight were obtained. Flow birefringence of polyethers solutions was studied in wide concentration range including oligomers in mass. It was observed the dependance of $\Delta n / \Delta \tau$ on molecular weight.

It was measured flow birefringence of solutions of low molecular polystyrenes and the dependance of $\Delta n / \Delta \tau$ on the molecular weight was found. Basing on the existing theories polyoxypropylene and polystyrene persistent lengthes were calculated from hydrodynamic and optical data.