

УДК 678.746:678.01:53

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПЕРЕХОД В РАСТВОРАХ АТАКТИЧЕСКОГО
ПОЛИ- β -ВИНИЛНАФТАЛИНА

B. Е. Эскин, И. Н. Сердюк

Известно, что строение макромолекул, в частности степень упорядоченности, играет существенную роль в формировании надмолекулярной организации в полимерах, в значительной степени определяющей полезные физико-механические свойства полимеров в блоке. Поэтому важность изучения степени и характера изменения внутримолекулярной упорядоченности в синтетических полимерах очевидна.

Рейс и Бенуа [1] впервые экспериментально обнаружили, что изменение с температурой (T) радиуса инерции (R) макромолекул полистирола (ПС) и второго вириального коэффициента (A_2) его растворов не имеет монотонного характера. При измерении R и A_2 (методом светорассеяния) в широком интервале T в нескольких растворителях (декалин, ксиол, толуол) было обнаружено прохождение R и A_2 через максимум и минимум, положение которых зависело от растворителя и молекулярного веса (M) образца. Для объяснения столь необычного поведения было выдвинуто предположение [1] о конформационном превращении, происходящем в молекулах ПС при определенной температуре. В течение нескольких последующих лет изменение свойств ПС при некоторой температуре было отмечено как при исследованиях в блоке [2, 3], так и в растворе [4–8]. К последним относятся дилатометрия [4], измерение деполяризации рассеянного света [5], ультрафиолетовых [6] и инфракрасных [7] спектров поглощения, ядерный магнитный резонанс [8]. Представляло интерес выяснить, является ли указанное превращение специфическим свойством ПС в растворе, или оно присуще также другим полимерам, в частности, содержащим более сложную боковую группу. В связи с этим мы предприняли исследование свойств растворов атактического поли- β -винилнафталина (ПВН) *.

Экспериментальная часть

Исходный образец ПВН был получен блочной полимеризацией в присутствии 0,5% перекиси бензоила с выходом 97% [10]. Этот образец был подвергнут двухстадийному фракционированию (из бензольных растворов метанолом) на 19 фракций, три из которых использованы в данной работе. Мол. вес этих фракций: $1,01 \cdot 10^6$ (IV); $0,78 \cdot 10^6$ (V) и $0,60 \cdot 10^6$ (XI) [11].

Основные измерения проводили с растворами в тетраглифе. Растворитель очищали двукратной вакуумной перегонкой: $d_{25} = 0,9598$ и $n_{25}^e = 1,53876$.

Угловое распределение рассеянного света измеряли на фотоэлектрическом нефелометре, созданном в лаборатории [12, 13] и на нефелометре «Sofica» для двух длин волн света: 546 и 436 мк , в интервале углов рассеяния θ от 30 до 110 или 150°. Задаваемую температуру поддерживали с точностью 0,1°.

Показатели преломления растворов и растворителя измеряли на рефрактометре ИРФ-23. Для измерений при повышенных температурах на кювету надевали полый

* Это исследование проведено в 1964–1965 гг.; краткое сообщение см. [9].

матунный кожух, через который циркулировала вода из термостата. Точность термостатирования была не хуже 0,03°.

Относительную вязкость растворов измеряли при помощи капиллярного вискозиметра типа Оствальда с временем течения растворителя (тетралин) при 25° 222,2 сек. Вискозиметр термостатировали с точностью 0,03°.

Изменение объема растворов с температурой исследовали при помощи бикапиллярного дилатометра. Диаметр капилляров $D = 0,93 \text{ мм}$, длина 260 мм, емкость дилатометра 5,7 см³. Подъем растворителя (тетралин) при изменении температуры (T) от 30 до 90° составлял 193 мм. Уровень отсчитывали вертикальным катетометром с точностью 0,01 мм. Дилатометр был опущен в стеклянный сосуд с двойными стенками, наполненный этиленгликолем, который непрерывно перемешивали магнитной мешалкой. Точность термостатирования дилатометра 0,01°.

Динамическое двойное лучепреломление в потоке измеряли на обычной установке с полутеневым компенсатором (см. [13], гл. VII). Динамооптический имел внутренний ротор высотой 30 мм. Зазор составлял 0,3 мм. Прибор имел термостатирующую рубашку, через которую циркулировала вода из термостата. Температуру поддерживали с точностью 0,2°.

Результаты измерений

Для изучения зависимости $R = f(T)$ и $[\eta] = f(T)$ важно предварительно установить характер изменения с температурой ряда свойств чистого растворителя — плотности (d), показателя преломления (n), интенсивности рассеяния (I_{90°). Результаты соответствующих измерений для тетралина представлены на рис. 1. На рис. 2 представлено также изменение с температурой инкремента показателя преломления растворов ПВН dn/dc для двух длин волн.

Результаты измерений зависимости R и A_2 от T для фракции IV ПВН в тетралине представлены на рис. 3. Локальное возрастание R в интервале 55—70° существенно выходит за пределы погрешности измерений, о которой можно судить по разбросу экспериментальных точек. Возрастанию R соответствует значительное увеличение A_2 в том же интервале T . На рис. 4 для V фракции ПВН в тетралине изображена температурная зависимость приве-

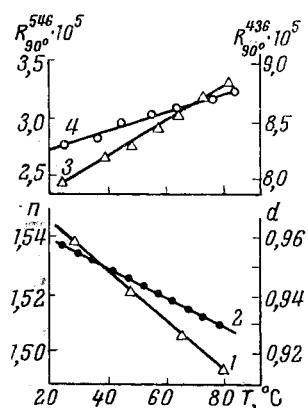


Рис. 1

Рис. 1. Плотность (1), показатель преломления (2), рефракция постоянная B_{90} для вертикально-поляризованного света с длиной волны 436 мк (3) и 546 мк (4) для тетралина как функция температуры

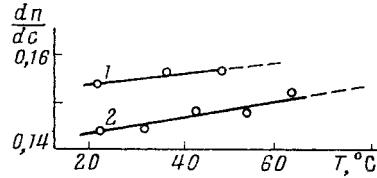


Рис. 2

Рис. 2. Инкремент показателя преломления dn/dc для растворов ПВН в тетралине как функция температуры при длине волны света 436 мк (1) и 546 мк (2)

денной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$, на рис. 5, 6 — характеристической вязкости $[\eta]$ и константы K' в уравнении $\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + K'[\eta]^2c$. Из рис. 5 видно, что возрастание вязкости растворов происходит в том же интервале T , что и возрастание R и сопровождается уменьшением K' . На рис. 6 показана зависимость $\eta_{\text{уд}}/c$ для фракции XI ПВН в тетралине при разных температурах. На рис. 7 представлены результаты дилатометрических измерений для XI фракции ПВН в тетралине. Разность уровней растворителя и раствора в капилляре дилатометра Δl изображена как функция T . Данной ве-

личине наклона прямой графика $\Delta l = f(T)$ отвечает определенный коэффициент расширения раствора, аддитивный (в достаточно хорошем приближении) по отношению к коэффициентам расширения растворителя и полимера. Излом прямой $\Delta l = f(T)$ соответствует, таким образом, резкому изменению температурного коэффициента парциального удельного объема ПВН в тетралине. На рис. 8 величина дилатометрического эффекта — из-

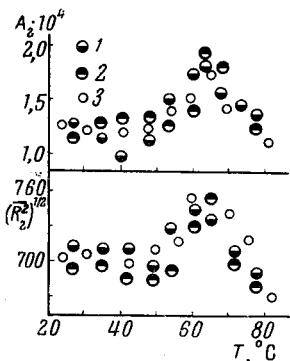


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость среднего радиуса инерции $(\bar{R}_2^2)^{1/2}$ и второго вириального коэффициента A_2 растворов IV фракции ПВН в тетралине от температуры. Лабораторный прибор $\lambda = 436 \text{ мкм}$ (1), $\lambda = 546 \text{ мкм}$ (2), «Sofica» $\lambda = 546 \text{ мкм}$ (3)

Рис. 4. Приведенная вязкость $\eta_{\text{зд}} / c$ для V фракции ПВН в тетралине как функция температуры при концентрации c : 0,564 (1), 0,470 (2), 0,403 (3), 0,313 (4), 0,226 (5) и 0,170 г/дл (6)

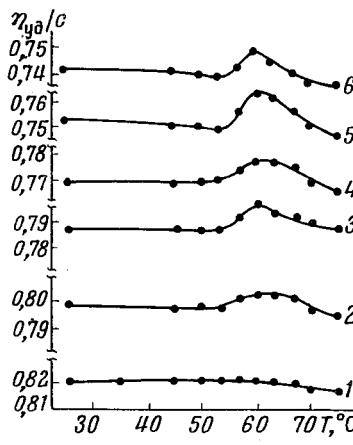


Рис. 4

менение угла наклона графика $\Delta l = f(T)$, отнесенное к концентрации раствора c , изображена как функция концентрации. На рис. 9 изображена температурная зависимость величины $[\Delta nT / g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$, пропорциональной разности главных поляризуемых макромолекул $(\gamma_1 - \gamma_2)$, для XI фракции ПВН в α -бромнафтилине и тетралине (здесь Δn — двойное лучепреломление раствора при градиенте скорости потока g , η и η_0 — вязкость раствора и растворителя) *. В интервале от 45 до 60° имеет место заметное уменьшение $[\Delta nT / g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$ для ПВН в тетралине, тогда как в α -бромнафтилине эта величина остается (в пределах погрешности измерений) неизменной.

Обсуждение результатов

Характер зависимости $R = f(T)$ и $A_2 = f(T)$ показывает, что для ПВН в тетралине в интервале от 45 до 70° имеет место аномальное изменение свойств, аналогичное обнаруженному для ПС [1]. Известно, что размеры клубкообразных макромолекул R связаны с характеристической вязкостью $[\eta]$ соотношением:

$$[\eta] = \Phi R^3 / M, \quad (1)$$

где Φ — постоянная; M — молекулярный вес полимера. Согласно соотношению (1), увеличению R должно соответствовать в три раза большее (относительное) увеличение $[\eta]$. Основываясь на результатах работы [1], Кригбаум с сотр. [14] пытался обнаружить аномальный ход кривой

* Авторы пользуются случаем выразить свою благодарность Т. И. Гармоновой (ИВС АН СССР) за помощь при измерениях двойного лучепреломления растворов ПВН.

$[\eta] = f[T]$ для ПС в декалине. Такая попытка не имела успеха, по-видимому, в связи с тем, что декалин — θ -растворитель для ПС ($\theta = 29^\circ$). При повышении температуры растворов ПС в декалине R и $[\eta]$ сравнительно быстро возрастают за счет улучшения термодинамических свойств растворителя. На фоне общего возрастания $[\eta]$ увеличение ее, отвечающее аномалии R и A_2 , в работе [14] установить не удалось. В нашем случае тетрагидрофуран для ПВН хороший растворитель, R и A_2 в нем несколько убывают с ростом T , поэтому максимум $[\eta]$, соответствующий максимуму R , выявляется четко (рис. 3 и 5) *. Однако для IV

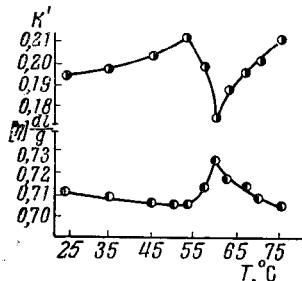


Рис. 5

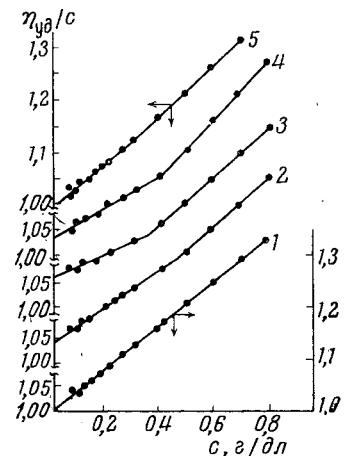


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса K' для V фракции ПВН в тетрагидрофуране от температуры

Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации для XI фракции ПВН в тетрагидрофуране при 50 (1), 55 (2), 60 (3), 65 (4) и 72° (5)

фракции ПВН максимальное увеличение $[\eta]$ (6%) даже несколько меньше увеличения R (8%). Это показывает, что в области аномального хода R и A_2 соотношение между ними не соответствует формуле (1).

Из рис. 4 видно, что аномалия в ходе $\eta_{уд}/c$ ослабевает с ростом c и исчезает при $c \approx 0,5\%$. В области температур, где наблюдается аномальный ход величин $\eta_{уд}/c$ (а, значит и $[\eta]$) прямые $\eta_{уд}/c = f(c)$ претерпевают излом (рис. 6) при значении c , отвечающем верхнему пределу существования аномалии вязкости (рис. 4).

Дилатометрические измерения обнаруживают изменение температурного коэффициента парциального удельного объема ПВН $a = (1/v) / (dv/dT)$ при $T = 60^\circ$. Если это изменение характеризовать углом ζ между прямыми $\Delta l = f(T)$ до и после точки излома, то величина ζ/c будет характеризовать удельный эффект. Как видно из рис. 8, величина ζ/c не только остается конечной, но даже возрастает при $c \rightarrow 0$. Это означает, что эффект изменения a следует относить к молекулярным свойствам ПВН. Если считать тепловое расширение раствора строго аддитивным по отношению к его компонентам, то элементарным путем можно получить (в первом приближении) соотношение, связывающее a с относительным коэффициентом объемного расширения растворителя $\beta = dV/VdT$:

$$a = \beta - \Delta V/V_0 c \bar{v} (T - T_0), \quad (2)$$

где V_0 — начальный объем дилатометра; ΔV — разность объемов растворителя и раствора при температуре T ; \bar{v} — парциальный удельный объем

* После написания статьи нам стало известно содержание работы [15], в которой наличие максимума на кривой $[\eta] = f(T)$ для системы полистирол — декалин удалось выявить достаточно четко.

полимера при начальной температуре T . Величина $\Delta V / c$ пропорциональна ζ / c , ибо $\Delta V = (2\Delta l) \pi d^2 / 4$ (d — диаметр капилляров дилатометра). Вычисленные, согласно уравнению (2), значения α нанесены на рис. 8, причем α_1 и α_2 относятся к области температур до и после излома дилатометрической прямой. Видно, что значения $\alpha_1 = 4,2 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha_2 = 8,4 \cdot 10^{-4}$ существенно различны, и в исследованной области концентраций их мож-

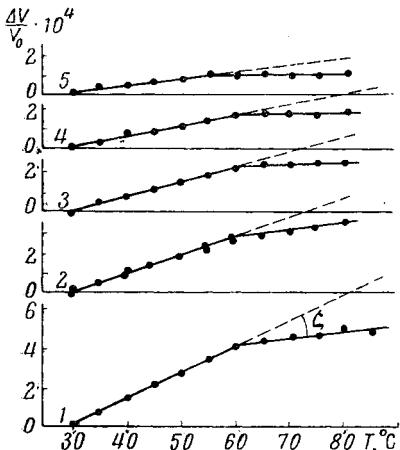


Рис. 7

Рис. 7. Относительная разность объемов $\Delta V / V_0$ растворителя (тетралин) и растворов XI фракции ПВН как функция температуры при концентрациях 4,70 (1); 3,16 (2); 2,05 (3); 1,35 (4) и 0,82 (5) г/дл

Рис. 8. Удельный эффект ζ / c изменения объема $\Delta V / V_0 = f(T)$ и температурные коэффициенты парциального удельного объема α_1 и α_2 для XI фракции ПВН в тетралине при различных концентрациях раствора

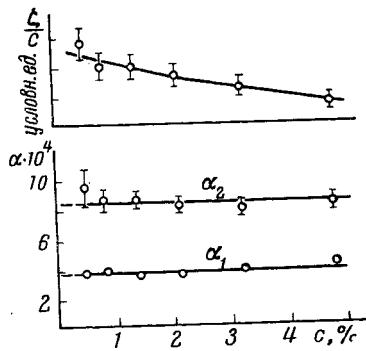


Рис. 8

но считать (в пределах погрешности измерений) не зависящими от c . Для ПВН в тетралине величина α после температурного перехода возрастает, тогда как для ПС в *n*-кисилоле α уменьшается [14]. Собственная анизотропия макромолекулы — разность главных поляризумостей ($\gamma_1 - \gamma_2$) — весьма чувствительна к изменению ее конформации.

Известно, в частности, значительное отличие величин ($\gamma_1 - \gamma_2$) у изотактической и атактической форм ряда полимеров [13], а также изменение ($\gamma_1 - \gamma_2$) в сто и более раз при тепловой денатурации (разупорядочении) молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) [16]. Собственную анизотропию макромолекул определяют, измеряя двойное лучепреломление в потоке их растворов в отсутствие так называемого эффекта формы, в растворителе показатель преломления которого достаточно близок к таковому для полимера. Для ПВН таким растворителем является *α*-бромнафталин. Измерения показали, что величина $[\Delta nT / g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$, пропорциональная ($\gamma_2 - \gamma_1$), для ПВН в этом растворителе не меняется с температурой (рис. 9). Этот факт интересно сопоставить с исчезающим малой величиной дилатометрического эффекта (излома) для ПВН в *α*-бромнафталине. Измеряемое в тетралине отрицательное двойное лучепреломление Δn растворов ПВН содержит вклад положительного по знаку эффекта формы. Однако эффект формы в растворах гибких цепных молекул лишь незначительно и притом монотонно возрастает с температурой (см. [13] стр. 666). Таким образом, достаточно четко выраженное уменьшение $[\Delta nT / g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$ для ПВН в тетралине между 45 и 65° (рис. 9) следует приписать изменению оптической анизотропии макромолекул, отражающему изменение их конформации.

Рассматривая совокупность изложенных экспериментальных данных, можно прийти к выводу о происходящем при 50—60° конформационном превращении в молекулах ПВН. Это превращение разделяет два состояния, характеризуемые различной величиной α и $(\gamma_1 - \gamma_2)$, и сопровождается локальным изменением значений R , $A_2[\eta]$ и K' . Природа этого превращения остается дискуссионной.

Рейс и Бенуа, продолжив исследование температурного перехода в полистироле [1] на изотактических его образцах [17], обнаружили скачок УФ-поглощения в циклогексане при температуре перехода. Это увеличение УФ-поглощения (260 мкм) изотактического ПС аналогично исчезновению гипохромизма при денатурации ДНК и, вероятно, однозначно указывает на разрушение (плавление) спиральной структуры изотактического ПС [18] с присущим ей упорядоченным расположением боковых бензольных групп в макромолекулах. В докладе [17] выдвинута гипотеза о наличии в молекулах атактического ПС некоторой доли звеньев в спиральной конформации (микроблоки изо-формы), разрушение которой и обусловливает наблюдаемый в растворах атактического ПС температурный переход. Доля таких микроблоков в молекулах невелика, что затрудняет обнаружение гипохромного эффекта у атактических образцов. Для ПВН такая попытка исключена тем, что растворители (тетралин, β -изопропилнафталин, α -хлорнафталин), в которых наблюдается температурный переход для ПВН, сами весьма сильно поглощают в УФ-свете. Тем не менее, предположение о наличии регулярных микроблоков может относиться и к ПВН.

Рис. 9. Температурная зависимость величины $[\Delta n \cdot T / g(\eta - \eta_0)]_{g=0} \cdot 10^{10}$ пропорциональной оптической анизотропии макромолекулы для XI фракции ПВН в тетралине (1) (разные измерения) и α -бромнафталине (2)

гипохромного эффекта у атактических образцов. Для ПВН такая попытка исключена тем, что растворители (тетралин, β -изопропилнафталин, α -хлорнафталин), в которых наблюдается температурный переход для ПВН, сами весьма сильно поглощают в УФ-свете. Тем не менее, предположение о наличии регулярных микроблоков может относиться и к ПВН.

Другим возможным объяснением наблюданного у ПВН перехода является изменение при определенной температуре характера вращения боковых групп цепи. Подобное рассуждение было предложено для объяснения различия оптической анизотропии стереорегулярных и атактических полимеров [13].

Природа изменения с температурой парциального удельного объема полимеров еще не установлена. Нельзя поэтому исключить возможную зависимость α от формы и степени подвижности боковых групп полимерной цепи. Изменение таковых способно, в принципе, существенно повлиять на величину α и $(\gamma_1 - \gamma_2)$. Возможно также сочетание двух упомянутых механизмов, ибо разрушение упорядоченной (спиральной) микроструктуры цепи должно сопровождаться увеличением подвижности ее боковых групп. Положение температуры превращения для макромолекул в растворах значительно отличается от таковой для блочных полимеров (стеклование). Если для ПС превращение макромолекул в растворе осуществляется при температуре на 30—50° ниже температуры стеклования (T_c) блочного ПС, то для ПВН на 150° ниже T_c . Хотя известно, что пластификация низкомолекулярной жидкостью способна значительно снизить T_c , указанное отличие T_c от температуры превращения в растворе служит известным аргументом в пользу внутримолекулярной природы последнего явления в отличие от стеклования [3].

Во всяком случае, температурные превращения макромолекул в растворе — новое свойство индивидуальных макромолекул, заслуживающее самого тщательного изучения. Авторы продолжают исследование этого явления для ряда стереорегулярных и атактических полимеров.

В заключение авторы выражают благодарность Н. Ф. Усмановой и А. В. Голубевой за предоставление образцов полимера.

Выходы

1. Исследование светорассеяния, вязкости, теплового расширения и двойного лучепреломления в потоке растворов поливинилнафталина в тетрагидрофуране обнаруживает аномальное изменение свойств при 50—60°.

2. Указанное изменение свойств растворов следует приписать некоторому конформационному превращению в макромолекулах, природа которого требует дальнейшего изучения.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Reiss, H. Benoit, Compt. rend. **253**, 268, 1961.
2. G. Moraglio, F. Danusso, Polymer, **4**, 445, 1963.
3. U. Bianchi, C. Rossi, Polymer, **4**, 445, 1963.
4. A. Schmitt, A. Y. Kovacs, Compt. rend. Acad. sci., **255**, 677, 1962.
5. G. Wiel, C. Reiss, Compt. rend. **257**, 2816, 1963.
6. A. Liquori, F. Quadrifoglio, Polymer, **4**, 448, 1963.
7. M. Takeda, K. Jimura, Sh. Ochiai, J. Polymer Sci., **B4**, 155, 1966.
8. Liu Kang-Yen, K. Ullmann, Polymer, **6**, 100, 1965.
9. B. E. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., **8**, 1316, 1966.
10. Н. Ф. Усманова, А. В. Голубева, А. А. Ваншайдт, К. А. Сивогракова, Пласт. массы, 1961, № 4, 6.
11. Б. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., **1**, 1580, 1959.
12. Б. Е. Эскин, Ж. техн. физики, **28**, 1459, 1958.
13. В. Н. Цветков, Б. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, гл. 3.
14. W. R. Krigbaum, F. Mark, I. G. Pritchard, W. Hunter, A. Cifferi, Makromolek. Chem., **65**, 101, 1963.
15. K. Okano, N. Yamaguchi, Sh. Iwayangi, Ya. Taru, E. Vada, Reports on Progress in Polymer in Japan, **9**, 19, 1966.
16. Э. В. Фрисман, В. Н. Воробьев, Л. В. Шагина, Н. К. Яновская, Высокомолек. соед., **5**, 622, 1963.
17. C. Reiss, H. Benoit, Prague Symposium on Macromolek. Chem., preprint, 1965, p. 540.
18. M. T. Vala, S. A. Rice, J. Chem. Phys., **39**, 2348, 1963.

TEMPERATURE TRANSITION IN ATACTIC POLY- β -VINYLNAPHTALENE SOLUTIONS

V. E. Eskin, I. N. Serduk

Summary

By combination of several techniques (lightscattering, viscosity, dilatometry, flow birefringence) temperature conformation transition near 60°C in solutions of atactic poly- β -vinylnaphthalene has been studied. The transition separates two states characterized with different temperature coefficient of the partial specific volume $\alpha = \frac{1}{\bar{v}} \frac{d\bar{v}}{dT}$ (4.2 and $8.4 \cdot 10^{-4}$ before and after transition). The transition is also accompanied by decrease of molecular optical anisotropy. The observed phenomena may be the result either of melting of short helical segments of the chain, or overcoming of energy barriers of rotation of side naphthalene groups, or coexistence of the both mechanisms.