

УДК 678.742 : 678 : 01 : 53

**ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА**

*Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, М. А. Чебишьян*

Известно, что динамическое двойное лучепреломление растворов полимеров является результатом анизотропии оптической поляризуемости макромолекул, которая обусловлена рядом причин [1—6]. Так, например, характер распределения анизотропных связей в макромолекуле и ее термодинамическая жесткость определяют собственную оптическую анизотропию полимерной цепи [2]. В среде с показателем преломления  $n_s$ , отличным от показателя преломления полимера  $n_k$ , макромолекула поляризуется анизотропно вследствие асимметрии молекулярного эллипсоида [3—5] и сегмента [1, 6] (анизотропия макро- и микроформы).

Измеряемое на опыте отношение динамооптической постоянной  $[n] = (\Delta n / g c \eta_0)_{g \rightarrow 0}$  к характеристической вязкости

$$[\eta] = \left( \frac{\eta_r - 1}{c} \right)_{g \rightarrow 0} \quad \text{образца пропорционально полной оптической анизотропии изучаемых макромолекул. Здесь } \Delta n \text{ — величина двойного лучепреломления раствора концентрации } c \text{ при градиенте скорости } g; \eta_0 \text{ — вязкость растворителя; } \eta_r \text{ — относительная вязкость раствора.}$$

В случае отсутствия эффекта формы ( $n_k = n_s$ ) теория дает соотношение, связывающее  $[n]_i / [\eta]$  с разностью поляризуемостей статистического сегмента ( $a_1 - a_2$ ) [1, 7, 8]:

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

согласно которому  $[n]_i / [\eta]$  не зависит от молекулярного веса ( $M$ ) фракции. Справедливость этого уравнения подтверждена для очень широкой области молекулярных весов [4, 9].

Однако при изучении низкомолекулярных фракций было обнаружено [10], что и в отсутствие анизотропии макроформы величина  $[n]_i / [\eta]$  возрастает с молекулярным весом, затем при некотором  $M$  достигает своего предельного значения, которое в дальнейшем сохраняется постоянным. Таким образом, оптическое поведение растворов низкомолекулярных полимеров существенно отличается от поведения высокомолекулярных, и существующие теории [1, 2] не могут служить для его описания.

Недавно Готлиб и Светлов [11] развили теорию динамического двойного лучепреломления в растворах коротких или полужестких цепей. В излагаемой работе использованы результаты этой теории для интерпретации опытных данных, полученных нами при изучении двойного лучепреломления и вязкости растворов низкомолекулярных фракций полиизо-

бутилена (ПИБ) в трех растворителях. Эти данные позволили также рассмотреть влияние растворителя на измеряемую собственную анизотропию макромолекул в области малых  $M$  и сравнить его с наблюдавшимся при изучении высокомолекулярных фракций [12, 13].

### Образцы. Метод исследования

Изучаемыми образцами служили фракции ПИБ, полученные из предварительно очищенных технических продуктов следующих марок: П-4, П-5, П-10, П-20, П-100\*. Фракционировали методом дробного осаждения из бензиновых растворов. Осадителем служил ацетон.

Молекулярные веса фракций определяли по их характеристическим вязкостям в диизобутилене при помощи соотношения [14]

$$[\eta] = 3,60 \cdot 10^{-4} M^{0,64}, \quad (2)$$

полученного для интервала  $5,6 \cdot 10^3 \leq M \leq 1,3 \cdot 10^6$ .

Параметры оптической установки и универсального динамооптиметра, использованных для изучения динамического двойного лучепреломления в растворах ПИБ, приведены в работе [15].

Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре типа Оствальда со временем истечения толуола  $\tau = 126$  сек.

Все измерения проводились при  $21^\circ$ .

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изучены величины  $\Delta n$  и  $\eta_r$  растворов низкомолекулярных фракций ПИБ в *n*-ксилоле, толуоле и  $CCl_4$ . Во всех случаях величина  $\Delta n$  положительна и пропорциональна  $g$ . Эффект формы учитывали лишь в системе ПИБ —  $CCl_4$ , где он составлял около 5%.

Экспериментальные точки рис. 1 показывают, что величина  $[n]_i / [\eta]$  возрастает в области малых молекулярных весов и при некотором  $M$  достигает насыщения. Влияние растворителя на  $[n]_i / [\eta]$  наблюдается при всех молекулярных весах. Использование предельных величин  $([n]_i / [\eta])_\infty$  в уравнении (1) позволяет вычислить значения  $(a_1 - a_2)$  для молекул ПИБ в *n*-ксилоле ( $70,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ), толуоле ( $52 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ) и  $CCl_4$  ( $37 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ), которые совпадают с найденными в работе [16].

Известно, что зависимость измеряемой сегментной анизотропии от растворителя трактуется, как результат существования ориентационного ближнего порядка в растворе полимера [13, 16]. При этом опытная величина  $(a_1 - a_2)$  полагается суммой сегментной анизотропии макромолекулы  $(a_1 - a_2)_k$  и анизотропии  $(a_1 - a_2)_s$ , вносимой молекулами растворителя, ориентированными относительно статистического сегмента, число которых зависит от термодинамической гибкости цепи. В случае изотропного растворителя  $(a_1 - a_2)_s = 0$ . Таким образом, разность между экспериментальными значениями  $(a_1 - a_2)$  и  $(a_1 - a_2)_k$  дает вклад растворителя  $(a_1 - a_2)_s$  в измеряемую сегментную анизотропию.

В области малых  $M$  влияние растворителя можно рассмотреть путем сравнения величин  $[n]_i / [\eta]$ , найденных для различных систем. Опыт показал, что разность между значениями  $[n]_i / [\eta]$ , полученными для ПИБ в анизотропном и изотропном растворителях, в пределах погрешности эксперимента остается постоянной для всех изученных фракций, т. е. анизотропия, вносимая растворителем, не зависит от  $M$ . Это может служить указанием на то, что и в области малых  $M$  не наблюдается зависимости термодинамической гибкости цепи от молекулярного веса полимера.

Из сказанного следует, что характер зависимости  $[n]_i / [\eta]$  от  $M$  должен определяться соотношением между истинной анизотропией макромолекулы и анизотропией, обусловленной ближним порядком в растворе. Большая оптическая анизотропия молекул растворителя будет в значительной степени нивелировать изменение  $[n]_i / [\eta]$ , вызванное поведе-

\* Пользуемся случаем выразить глубокую благодарность А. П. Савостину и Е. С. Чемодановой (Ефремовский завод СК), любезно предоставившим часть образцов.

нием истинной анизотропии макромолекулы. Это наглядно демонстрирует рис. 2, на котором изображена зависимость  $\frac{[n]_i}{[\eta]} / \left( \frac{[n]_i}{[\eta]} \right)_{\infty}$  от  $M$  для растворов ПИБ в трех растворителях. В системе ПИБ — *n*-ксилол ( $a_1 - a_2$ ) велико в сравнении с малыми изменениями, которые претерпевает ( $a_1 - a_2$ )  $h$  с  $M$ .

Для определения термодинамической гибкости и оптических свойств макромолекулы по экспериментальной зависимости  $[n]_i / [\eta]$  от  $M$  воспользуемся теорией двойного лучепреломления, развитой Готлибом и Светловым [11] для персистентной модели полужесткой макромолекулы [17, 18] и модели статистического зигзага [19]. Теория позволяет определить персистентную длину ( $a$ ) и анизотропию поляризуемости единицы длины ( $\beta$ ), а, следовательно, и мономерного звена ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ).

Из анализа экспериментальных данных для ПИБ в трех растворителях при помощи цитируемой теории [11] получена величина  $a = (20 \pm 5)$  Å. Для этого значения  $a$  были вычислены теоретические кривые зависимости  $[n]_i / [\eta]$  от  $M$ , которые в соответствующем масштабе приведены на рис. 1. Графики показывают, что экспериментальные точки хорошо отражают ход теоретических кривых. Это тем более справедливо, если учесть, что небольшие ошибки в определении молекулярных весов в области малых  $M$  существенно влияют на положение экспериментальных точек относительно теоретических кривых. Определены также разности поляризуемостей мономерного звена ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ) молекулы ПИБ в разных растворителях умножением  $\beta$  (соответствующего найденной персистентной длине) на длину

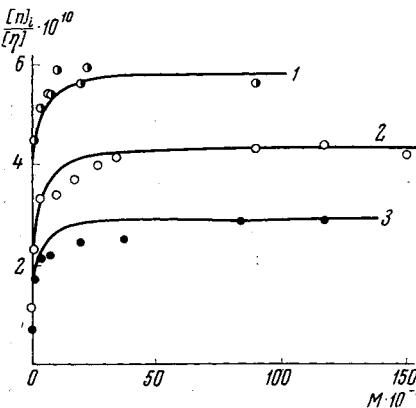


Рис. 1. Зависимость величины  $[n]_i / ([n]_i / [\eta])_{\infty}$  от  $M$  для растворов ПИБ в различных растворителях  
1 — в *n*-ксилоле; 2 — в толуоле; 3 — в  $CCl_4$

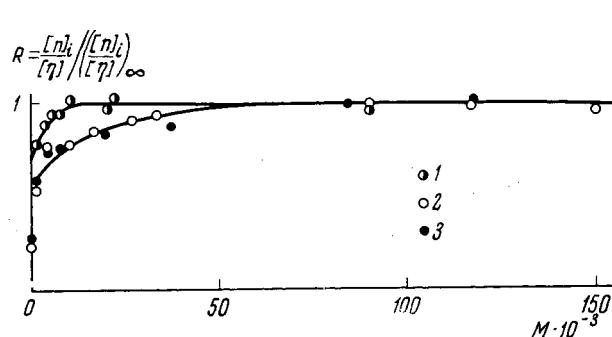


Рис. 2. Зависимость величины  $R$  от  $M$  для растворов ПИБ в различных растворителях:  
1 — в *n*-ксилоле; 2 — толуоле; 3 — в  $CCl_4$

мономера  $l = 2,54 \cdot 10^{-8}$  см. Все величины собраны в таблице. Таким образом, из одних и тех же опытов удается определить оптическую анизотропию и термодинамическую гибкость макромолекулы.

В случае гауссова клубка длина статистического сегмента Кунда  $A = 2a$ . Так как число мономерных звеньев в сегменте  $S = A / l = 2a / l$ , то

сегментная анизотропия молекулы ПИБ в разных растворителях может быть определена из соотношения:

$$(a_1 - a_2) = S(a_{\parallel} - a_{\perp}) = 2a\beta. \quad (3)$$

Величины  $(a_1 - a_2)$  могут быть также вычислены с помощью уравнения (1) при использовании предельных значений  $([n]_i / [\eta]_{\infty})$ , соответствующих насыщению графиков рис. 1.

Результаты этих подсчетов, приведенные в таблице, указывают на удовлетворительное совпадение величин  $(a_1 - a_2)$ , полученных по экспериментальным данным для коротких и длинных цепей с применением различных теорий.

Оптические характеристики молекул ПИБ в разных растворителях  
( $a = 20 \text{ \AA}$ )

Растворитель	$\beta \cdot 10^{17}, \text{ см}^3$	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$	$(a_1 - a_2) \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$	
			по уравнению (1)	по уравнению (2)
Четыреххлористый углерод	0,92	2,3	37	37
Толуол	1,50	3,8	60	52
<i>n</i> -Ксиол	2,23	5,7	90	70

риментальным данным для коротких и длинных цепей с применением различных теорий.

Известно, что сравнение экспериментального значения  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  с вычисленным по схеме тензорной аддитивности поляризумостей валентных связей используют для изучения структуры мономерного звена и углов внутреннего вращения в макромолекуле. В случае тетраэдрических валентных углов в молекуле ПИБ вычисление дает  $(a_{\parallel} - a_{\perp}) = 0$  независимо от условий внутреннего вращения в цепи [20]. Наблюдаемое на опыте [16, 21, 22] конечное значение оптической анизотропии объясняют обычно деформацией валентных углов, вытекающей из рентгенографических исследований [23]. Экспериментальное значение  $(a_{\parallel} - a_{\perp}) = -2,30 \cdot 10^{-25}$ , полученное для молекулы ПИБ в  $\text{CCl}_4$ , практически совпадает с вычисленным [22], если валентному углу в основной цепи присвоить значение  $114^\circ$ , предлагаемое в работе [23].

Таким образом, применение теории Готлиба и Светлова для интерпретации экспериментальных данных по двойному лучепреломлению растворов коротких цепей дает разумные значения оптических параметров макромолекулы. При этом термодинамическая жесткость молекулы ПИБ оказывается значительно выше получаемой другими методами (см. напр. [24]). Поэтому в тех случаях, когда из опыта определяется лишь  $(a_1 - a_2)$ , значения  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ , оказываются выше, так как связь между  $(a_1 - a_2)$  и  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  осуществляется обычно при помощи малых  $S$ , найденных другими методами. Получаемые при этом величины  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  требуют для своего объяснения значительно большей деформации валентных углов в молекуле ПИБ.

### Выводы

1. Изучено динамическое двойное лучепреломление и вязкость растворов низкомолекулярных фракций ПИБ.

2. В области малых молекулярных весов ( $M$ ) наблюдается зависимость  $[n]_i / [\eta]$  от  $M$ , хотя исследованные системы не обладают эффектом формы. Из анализа этой зависимости с помощью теории двойного лучепреломления, развитой Готлибом и Светловым для персистентной цепи, определены оптические и геометрические параметры молекул ПИБ. Найденные величины сравниваются с полученными из данных по изучению высокомолекулярных фракций.

3. Показано, что при всех молекулярных весах имеет место значительное влияние растворителя на измеряемое отношение  $[n]_i / [\eta]$ . При этом вклад растворителя в  $[n]_i / [\eta]$  практически не зависит от  $M$ .

Физический институт  
Ленинградского университета

Поступила в редакцию  
29 III 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, H. Kuhn, *Helv. chim. acta*, **26**, 1394, 1943.
2. K. Kuhn, F. Grün, *Kolloid. Z.*, **101**, 248, 1943.
3. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, **97**, 647, 1954.
4. Э. В. Фрисман, В. Цветков, *J. Polymer Sci.*, **30**, 297, 1958.
5. A. Peterlin, *Makromolek. Chem.*, **13**, 102, 1954.
6. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **5**, 740, 747, 1963.
7. B. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **24**, 269, 1956.
8. R. Serrf, *J. Phys. et radium*, **19**, 122, 1958.
9. Э. В. Фрисман, Сюй Маго, Высокомолек. соед., **6**, 41, 1964.
10. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Высокомолек. соед., **3**, 1284, 1961.
11. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Тезисы докл. на научной конфер. Института высокомолекулярных соединений АН СССР, 1965.
12. Э. В. Фрисман, В. Н. Апдрейченко, Высокомолек. соед., **4**, 1559, 1962.
13. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев, Докл. АН СССР, **153**, 1062, 1963.
14. P. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 372, 1943.
15. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Высокомолек., соед., **7**, 674, 1965.
16. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, *Symposium on Makromolekular Chemistry*, Prague, 1965, p. 141.
17. G. Porod, *Montsh. Chem.*, **80**, 251, 1949.
18. O. Kratky, G. Porod, *Recueil trav. chim.*, **68**, 1106, 1949.
19. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, *Preprints Symposium on Makromolekular Chemistry*, Prague, 1965, p. 597.
20. Т. М. Бирштейн, Ж. техн. физ., **28**, 813, 1958.
21. R. S. Stein, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, **11**, 285, 1953.
22. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, А. Е. Грищенко, *Вестн. ЛГУ*, № 4, серия физ. и хим., 1962.
23. A. M. Liguori, *Acta cristallogr.*, **8**, 345, 1955.
24. W. Krigbaum, P. Y. Flory, *J. Polymer Sci.*, **11**, 37, 1953.

---

#### BIREFRINGENCE AND VISCOSITY OF LOW MOLECULAR FRACTIONS OF POLYISOBUTENE SOLUTIONS

*E. V. Frisman, M. A. Sibileva, M. A. Chebishyan*

#### Summary

Dynamic birefringence and viscosity of low molecular fractions of polyisobutene (PIB) solutions have been studied. The studied systems do not possess shape effect. However in the region of low molecular weights the ratio of dinamooptical constant to the fraction intrinsic viscosity  $[n]_i / [\eta]$  proportional to macromolecule optical anisotropy considerably depends on molecular weight. The dependence has been analysed by means of Gotlib and Svetlov's theory of dynamic birefringence of persistent chain. Optical and geometrical parameters of PIB molecules have been determined and compared with ones obtained with high molecular reactions. The values of optical anisotropy found from different experiments and treated with different theories are in good agreement. The obtained value of thermodynamic rigidity of PIB is high compared with one from the other methods. The solvent effect of  $[n]_i / [\eta]$  value has also been studied.