

УДК 539.107:541.8:535

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ
ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА В РАСТВОРЕ

С. Я. Любина, В. С. Сказка, И. А. Стрелина,
Г. В. Тарасова, В. М. Ямщикков

В данной работе проведено изучение оптической анизотропии, вязкости, седиментации и диффузии растворов поли-4-винилпиродина (ПВП) с целью сравнения оптических и гидродинамических свойств молекул ПВП со свойствами ранее изученного [1] поли-2-метил-5-винилпиродина (ПМВП).

Методика и образец. Образец ПВП был получен полимеризацией в блоке при 60° с добавкой инициатора динитрила азоизомасляной кислоты. Полимер был фракционирован дробным осаждением из раствора в хлороформе петролейным эфиром. Были исследованы четырнадцать фракций. Вискозиметрические измерения сделаны в вискозиметре Оствальда со временем течения растворителя: хлороформ — 58 сек., бромоформ — 59 сек. при 21°. Коэффициенты постепательной диффузии D фракций измерены на поляризационном диффузиометре [2]. Коэффициенты седиментации S определены на воздушной ультрацентрифуге УЦА-1 с применением поляризационного интерферометра [3, 4]. Измерения выполнены при 45 000 об/мин. Двойное лучепреломление растворов ПВП измеряли по стандартной схеме [5] при 21° в универсальном приборе с внешним ротором, высота ротора 90 мм, ширина 0,6 мм.

Экспериментальные данные

На рис. 1 представлены зависимости удельной вязкости растворов фракций ПВП $\eta_{уд}/c$ от концентрации c полимера. Значения характеристических вязкостей, полученные из рис. 1, приведены в таблице. На рис. 2 приведены зависимости $1/K \equiv 1/4Dt$ от времени t , по наклону которых определены D для фракций ПВП. Измерения величины D при разных концентрациях показали, что D от концентрации не зависит. Полученные значения D_0 приведены в таблице. На рис. 3 приведена зависимость логарифма положения седиментационной границы $\lg x_m$ от времени для некоторых фракций ПВП. По наклону полученных прямых обычным методом [6] были определены величины S . Концентрационную зависимость S учитывали обычным способом [6]. Оказалось, что среднее по всем фракциям значение $k_s/[\eta] \approx 1$. Поскольку плотность хлороформа достаточно велика ($\rho = 1,485$), следует учесть воз-

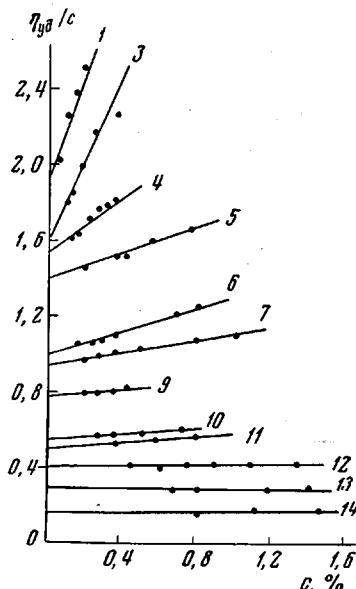


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации растворов фракций ПВП в хлороформе. Здесь и на рис. 2, 3, 5 цифры у прямых — номера фракций

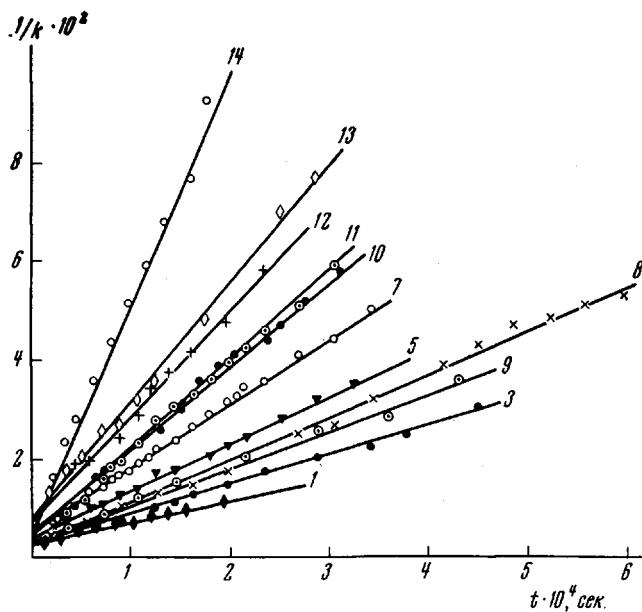


Рис. 2. Зависимость $1 / K$ от времени для фракций ПВП в хлороформе

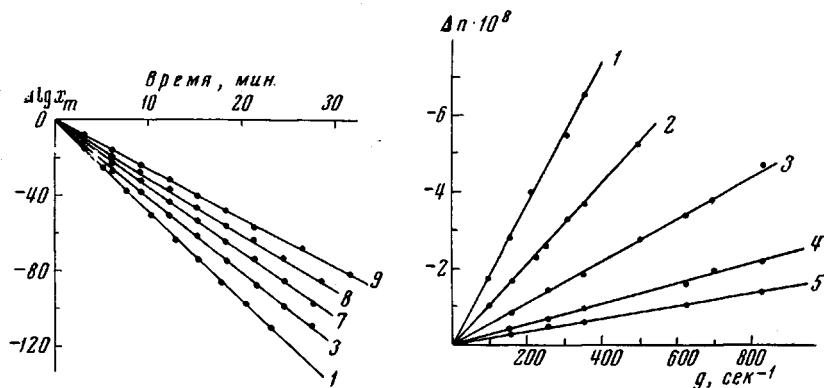


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость логарифма положения седиментационной границы от времени центрифугирования для ряда фракций ПВП

Рис. 4. Зависимость величины двойного лучепреломления от градиента скорости для четвертой фракции ПВП в бромоформе при $c = 1,37$ (1); $1,07$ (2); $0,59$ (3); $0,395$ (4) и $0,322\%$ (5)

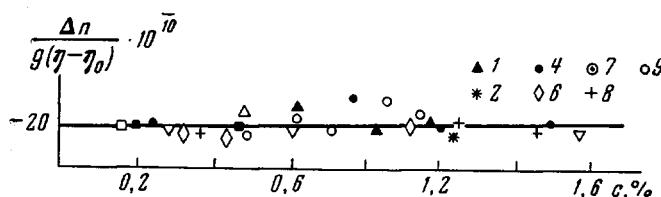


Рис. 5. Зависимость удельной анизотропии фракций ПВП в бромоформе от концентрации растворов

можное влияние на величину S гидростатического давления в седиментационной кювете [7]. Однако расчеты показали, что при флотации ПВП в хлороформе изменение величины S при одновременном увеличении как плотности (увеличение S), так и вязкости растворителя (уменьшение

**Гидродинамические характеристики макромолекул ПВП и ПМВП
в хлороформе**

Фракции, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$D_0 \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$A_0 \cdot 10^{10}$
П В П					
1	1,95	1,1	10,4	8,47	2,46
2	1,90	1,4	10,4	6,42	2,85
3	1,60	1,6	8,3	4,61	2,74
4	1,48	—	7,67	—	—
5	1,40	2,3	6,6	2,57	3,10
6	0,99	—	5,84	—	—
7	0,95	2,8	5,77	1,85	2,97
8	0,83	2,2	6,7	2,79	2,56
9	0,78	1,85	5,24	2,54	2,05
10	0,55	4,5	4,0	0,82	3,03
11	0,48	4,6	—	—	—
12	0,40	5,3	3,14	0,53	2,80
13	0,27	5,9	2,48	0,38	2,42
14	0,14	11,6	1,5	0,116	2,59
				Среднее	2,75
П М В П					
1	4,2	1,03	12,8	11,10	3,28
2	2,9	1,30	12,0	8,28	3,30
3	1,5	2,50	7,57	2,70	3,50
4	0,75	3,80	5,10	1,20	3,28

S) под действием гидростатического давления весьма мало и может не учитываться. Величины S_0 , полученные экстраполяцией S к нулевой концентрации, помещены в таблице. Молекулярные веса M_{SD} -фракций определены по значениям коэффициентов S и D и при значении удельного парциального объема полимера в хлороформе $\bar{v} = 0,85 \text{ см}^3/\text{г}$ по формуле Сведберга (столбец 5 таблицы).

В потоке растворов фракций ПВП в бромоформе было обнаружено значительное по величине и отрицательное по знаку двойное лучепреломление Δn . Зависимость Δn от градиента скорости g линейна (рис. 4). В исследованном интервале градиентов скорости двойное лучепреломление практически пропорционально напряжению сдвига $g(\eta - \eta_0)$, где η и η_0 — вязкости раствора и растворителя. Постоянство удельной анизотропии $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ при изменении концентрации иллюстрирует рис. 5. При этом экспериментальные точки группируются около одной прямой, параллельной оси абсцисс не только для разных концентраций одной и той же фракции, но и для всех исследованных фракций. Следовательно, оптические характеристики ПВП соответствуют свойствам гауссовых цепей [5].

Обсуждение результатов

Гидродинамические свойства и невозмущенные размеры макромолекул. На рис. 6 в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости $[\eta]$, D_0 и S_0 в хлороформе от M . Экспериментальные точки ложатся на прямые, соответствующие уравнениям $[\eta] = 4,16 \cdot 10^{-2} M^{0,62}$ (1); $D_0 = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{-0,53}$ (2); $S_0 = -1,82 \cdot 10^{-15} M^{0,47}$ (3).

Анализ соотношений между показателями степеней α_η , α_D и α_s при величине M в уравнениях (1)–(3) свидетельствует о практически полной непротекаемости макромолекул ПВП, а отклонение значений α_η , α_s и α_D от 0,5 показывает наличие объемных эффектов в изученной системе.

Значение константы

$$A_0 = D_0 \eta_0 (M[\eta]^{1/3}) T^{-1} = S_0 \eta_0 M^{-2/3} [\eta]^{1/3} / (1 - \bar{v} \rho) \quad (4)$$

для исследованных фракций ПВП в хлороформе колеблется около среднего значения $A_0 = 2,8 \cdot 10^{-10}$ эрг/град (столбец 6 таблицы), но близко к значению $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-10}$, обычному для гибких полимеров с сильным гидродинамическим взаимодействием (непротекаемый клубок) [5]. Для количественной характеристики невозмущенных размеров макромолекул и определения их равновесной жесткости, можно выполнить построения

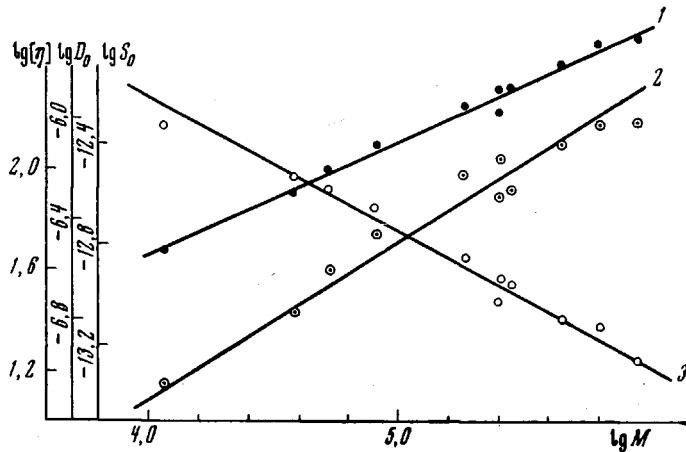


Рис. 6. Зависимость величин $\lg S$ (1); $\lg D$ (2) и $\lg [\eta]$ (3) от $\lg M_{SP}$ для фракции ПВП в хлороформе

$[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ [8] или $1/DM^{1/2}$ от $M^{1/2}$ [9]. По отрезку на оси ординат, отсекаемому экспериментальной прямой в координатах $M_0^{3/2}[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ (рис. 7), находим величину $K_0 = 0,15$.

Учитывая, что $K_0 = [\eta]_0 / M^{1/2} = \Phi (A\lambda / M_0)^{1/2}$ и принимая значение постоянной Флори $\Phi = 2,8 \cdot 10^{23}$ и $M_0 = 105$ (молекулярный вес мономерного звена ПВП), получаем для длины сегмента Куна A цепи ПВП зна-

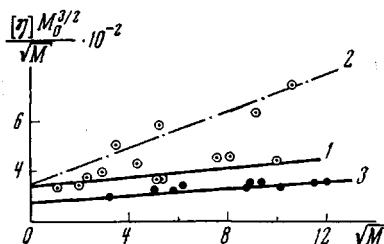


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость величины $M_0^{3/2}[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для фракций ПМВП (1), ПВП в хлороформе (2) и ПМВП в этилацетате (3) по работе [1]

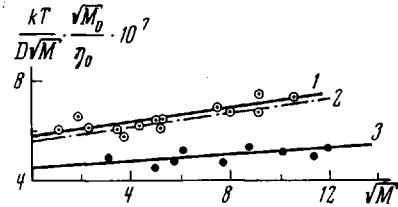


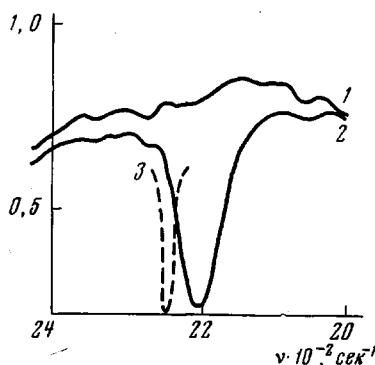
Рис. 8

Рис. 8. Зависимость величины $M_0 kT / DM^{1/2} \eta$ от $M^{1/2}$ для фракций ПВП (1) и ПМВП в хлороформе (2) и ПМВП в этилацетате (3)

чение 28 \AA , а число мономерных звеньев в сегменте $[S]_n = A / \lambda = 11 \pm 2$ ($\lambda = 2,5 \text{ \AA}$ — длина проекции мономерного звена на направление основной цепи). Таким образом, гибкость макромолекул ПВП сравнима с гибкостью полистирола ($[S] = 8$) и других полимеров винилового ряда [5]. По отрезку на оси ординат, отсекаемому экспериментальной прямой в координатах $kTM_0^{1/2} / D_0 \eta_0 M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ (рис. 8), находим величину $K_1 = 8,2 \cdot 10^3$. Учитывая, что $K_1 = (\eta_0 P_0 / kT) \left(\frac{\lambda A}{M_0} \right)$ и принимая теоре-

тическое значение постоянной трения $P_0 = 5,2$ и $\eta_0 = 0,57 \cdot 10^{-2}$ пуз (вязкость растворителя), находим величину $[S]_D = 19 \pm 2$. Расхождение величин $[S]_n$ и $[S]_D$ может быть обусловлено использованием для вычисления $[S]$ теоретических значений P_0 и Φ . Экспериментально показано, что для макромолекул в конформации гибкого гауссова клубка значение Φ близко к теоретическому [5]. В то же время экспериментальные значения P_0 в ряде случаев [11] заметно больше теоретической величины 5,2. Поэтому использование теоретического значения P_0 может привести к завышению величины $[S]_D$.

Рис. 9. ИК-спектры пленки ПМВП в вакууме (1); той же пленки в парах дейтерированного хлороформа (2); положение полосы поглощения связи С—Д в отсутствие водородной связи с азотом пиридинового кольца (3)



Сравнение полученных экспериментальных данных по ПВП с соответствующими значениями для ПМВП [1] показывает, что невозмущенные размеры молекул ПВП в хлороформе больше невозмущенных размеров ПМВП в этилацетате (рис. 7 и 8). С целью выяснения причин такого различия были измерены $[\eta]$, S и D четырех фракций ПМВП в хлороформе. Соответствующие данные для этих фракций ПМВП представлены в таблице и изображены на рис. 7 и 8, из которых видно, что в одном и том же растворителе (в хлороформе) невозмущенные размеры молекул ПВП и ПМВП практически совпадают и превышают невозмущенные размеры молекул ПМВП в этилацетате [1] ($[S]_n = 8$; $[S]_D = 12$). Следовательно, повышенная жесткость молекул ПМВП и ПВП в хлороформе обусловлена специфическим влиянием растворителя. В качестве возможной причины этого влияния следует указать на водородную связь С—Н...N, возникающую в растворе пиридина в хлороформе [12]. Для обоснования этого предположения были измерены инфракрасные спектры поглощения пленки ПМВП (полученной из этилацетата) в парах дейтерированного хлороформа $CDCl_3$. В спектре поглощения пленки, находящейся в парах $CDCl_3$, была обнаружена линия поглощения (рис. 9), положение и полуширина которой соответствует линии поглощения связи С—Д, образующей водородную связь с азотом пиридинового кольца С—Д...N. Для сравнения на рис. 9 (кривая 1) приведена полоса поглощения связи С—Д в отсутствие водородной связи. К выводу о наличии специфического влияния хлороформа на невозмущенные размеры ПВП приходят также авторы работы [13].

Оптические свойства. Разность главных поляризуемостей молекулярного сегмента была вычислена по формуле Куна [5]

$$a_1 - a_2 = \frac{45n_s k T}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} \cdot \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \quad (5)$$

Полагая $n_s = 1,6$ (показатель преломления бромоформа) и используя экспериментальное значение $\Delta n/g(\eta - \eta_0) = 21 \cdot 10^{-10}$, получили величину $a_1 - a_2 = -240 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Поскольку жесткость молекул ПВП невелика, столь высокое значение $a_1 - a_2$ обусловлено наличием в цепи бокового пиридинового радикала, анизотропия которого близка к анизотропии

фенильного кольца. Величина $a_1 - a_2$ для ПВП близка к $a_1 - a_2 = -260 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ для ПМВП [1]. Поскольку равновесная жесткость молекул ПВП и ПМВП в одном и том же растворителе одинакова (одна и та же величина $[S]$), то следовательно и анизотропия мономерного звена молекул $a_{\parallel} - a_{\perp} = (a_1 - a_2) / [S]$ для ПВП и ПМВП практически одинакова. Это означает, что перемещение азота из положения четыре в пиридиновом основании в положение пять и добавление метильной группы в положение два не влияет заметным образом на величину оптической анизотропии мономерного звена поливинилпиридина.

Авторы выражают благодарность В. Н. Цветкову за предложенную тему и дискуссию по работе, а также Г. С. Денисову за измерения спектров поглощения.

Выводы

1. Исследованы вязкость, диффузия, седиментация, двойное лучепреломление в потоке фракций поли-4-винилпиридина (ПВП) в хлороформе и бромоформе.

2. Получены соотношения, связывающие $[\eta]$, S и D фракций ПВП в хлороформе с молекулярным весом.

3. В одном и том же растворителе оптическая анизотропия и равновесная жесткость молекул ПВП практически не отличается от соответствующих характеристик молекул поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП).

4. Показано влияние специфического взаимодействия молекул ПВП и ПМВП с хлороформом на невозмущенные размеры макромолекул.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
16 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, В. Е. Бычкова, Высокомолек. соед., **B14**, 118, 1972.
2. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, **21**, 701, 1951.
3. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 1575, 1962; **A9**, 1249, 1967.
4. В. Н. Цветков, В. С. Сказка; И. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, **17**, 119, 1964.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
6. T. Svedberg, K. O. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
7. S. Oth, V. Desreux, Bull. Soc. Chim. Belges, **63**, 133, 1954.
8. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., **C1**, 137, 1964.
9. G. Cowie, S. Bywater, Polymer, **6**, 197, 1969.
10. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., **29**, 311, 1958.
11. J. M. G. Cowie, E. L. Cussler, J. Chem. Phys., **46**, 4886, 1967.
12. R. C. Lord, B. Nolin, H. D. Stidham, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1365, 1955.
13. A. Dondos, H. Benoit, Makromolek. Chem., **129**, 35, 1969.

HYDRODYNAMIC AND OPTICAL PROPERTIES OF POLY-4-VINYL PYRIDINE MOLECULES IN SOLUTION

*S. Ya. Lyubina, V. S. Skazka, I. A. Strelna,
G. V. Tarasova, V. M. Yamshechikov*

Summary

The viscosity, diffusion, sedimentation and flow birefringence of poly-4-vinylpyridine (PVP) fractions in chloroform and bromoform have been studied. The following formulas have been obtained relating the intrinsic viscosity $[\eta]$, the diffusion coefficient D and the sedimentation coefficients S to molecular weight: $[\eta] = 4,16 \times 10^{-2} \cdot M^{0,62}$; $D = 1,6 \times 10^{-4} \cdot M^{-0,53}$; $S = -1,82 \times 10^{-15} \cdot M^{0,47}$. It is shown that in the same solvent the optical anisotropy and the equilibrium rigidity of PVP molecules practically do not differ from those of poly-2-methyl-5-vinylpyridine (PMVP) molecules. The specific interaction of PVP and PMVP molecules with chloroform has been found to affect the unperturbed dimensions of macromolecules.