Том (А) XVII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1975 № 4

УДК 541.64:539.2

БЛИЖНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В НАБУХШИХ ПОЛИМЕРАХ

А. К. Дадиванян, В. Х. Гарибян, Ж. А. Саркисян, В. М. Асланян

Методом фотоупругости, динамического двойного лучепреломления и вязкости изучена оптическая анизотропия полихлоропрена в разных растворителях. Температурная зависимость оптической анизотропии свидетельствует об увеличении степени упорядоченности молекул растворителя относительно полимерной цепи с понижением температуры. Концентрационные исследования, проведенные в ряде растворителей, показывают, что относительно макромолекулы ориентируются и вносят вклад в ее оптическую анизотропию только молекулы растворителя, находящиеся в непосредственной близости от полимерной цепи.

Как известно, величина и знак собственной оптической анизотропии макромолекул зависят от свойств используемого растворителя [1—9], что свидетельствует о существенном влиянии межмолекулярных взаимодействий на оптические свойства макромолекул. В связи с этим была выдвинута гипотеза о существовании в растворах полимеров ближнего ориентационного порядка [4, 10]. О наличии ориентации молекул растворителя относительно макромолекул полимера свидетельствуют исследования термодинамических свойств [11, 12] и ИК-дихроизма [13, 14] растворов полимеров.

Данная работа посвящена исследованию зависимости измеряемой оптической анизотропии макромолекул от температуры и концентрации полимера с целью получения информации о ближнем порядке в растворах полимеров, об объемной доле и относительном числе молекул растворителя, ориентирующихся относительно макромолекул.

Объектом исследований служил полихлоропрен (ПХП) эмульсионной полимеризации при −10° с молекулярным весом $8\cdot10^5$, определенным по соотношению [15]

$$[\eta]=1{,}30\cdot10^{-4}M^{0{,}72} \quad (1)$$

Собственную анизотропию при высоких концентрациях полимера (5—10%) определяли методом фотоупругости, а при низких – методом динамического двойного лучепреломления и вязкости.

В качестве растворителей использовали бромоформ, бромбензол, *п*-ксилол, *м*-ксилол, *о*-ксилол, толуол, близость показателей преломления которых к показателю преломления ПХП (n_k=1,55) давала возможность пренебречь эффектами макро- и микроформы.

Пленки толщиной 1 *мм* получали выпариванием растворов ПХП в бензоле на ртутной подложке. Для очистки растворы предварительно центрифугировали при ускорениях 10^4 *g*. Полученные описанным методом пленки были прозрачными и высокоэластичными в исследуемой области температур. Сшивание полимера достигалось термической обработкой при 100°. Для плавления надмолекулярных структур образцы в течение нескольких часов подвергали набуханию в хлороформе и затем высушивали. Исчезновение надмолекулярных образований в пленках контролировали отсутствием двойного лучепреломления в нерастянутых образцах, малоугловому рассеянию, рассеянию рентгеновых лучей, а также с помощью поляризационно-микроскопических наблюдений. Исследование двойного лучепреломления в растянутых пленках проводили на стандартной установке с поворотным компен-

сатором и полутеневым устройством [16]. Образец помещали в термостат, который представлял собой полый металлический цилиндр с двумя окошечками для прохождения светового пучка, помещенный в пенопластовый цилиндр. Положение пленки фиксировали зажимами, причем с помощью нижнего – пленку прикрепляли к термостату, а верхнего – соединяли с растягивающим устройством. Двойное лучепреломление в растянутой пленке определяли по соотношению

$$\Delta n = \frac{\delta_0 \lambda}{d} \sin 2\Delta\varphi,$$

где δ_0 – разность фаз вносимая компенсатором; $\Delta\varphi$ – разность «полутеневых» азимутов компенсатора, соответствующих нагруженным и ненагруженным состояниям пленки, d – толщина пленки, λ – длина волны падающего света, выделяемая светофильтром. Для всех степеней набухания и используемых растворителей была получена прямолинейная зависимость величины Δn от растягивающего усилия σ, что давало возможность охарактеризовать фотоупругое поведение полимера коэффициентом фотоупругости $\varepsilon = \Delta n/\sigma$. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены зависимости Δn от σ для полимера, набухшего в n-ксилоле.

Величину сегментной анизотропии определяли по соотношению [17]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{45kT\bar{n}}{2\pi(\bar{n}^2+2)^2}\varepsilon, \tag{2}$$

где $\bar{n}$ – показатель преломления образца, равный $(n_k^2 v_k + n_s^2 v_s)^{1/2}$; n_k и n_s – показатели преломления полимера и растворителя, v_k и v_s – объемные доли полимера и растворителя, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

При исследовании разбавленных растворов двойное лучепреломление измеряли при помощи установки, описание которой приведено в работе [18]. Зависимость Δn от сдвигового напряжения для растворов ПХП в n-ксилоле приведена на рис. 2.

Оптическую анизотропию в этом случае определяли по соотношению [19]

$$\frac{\left(\frac{\Delta n}{g}\right)_{g\to 0}}{\eta - \eta_0} = \frac{4\pi(n_s^2+2)^2}{45kT}(\alpha_1 - \alpha_2), \tag{3}$$

где Δn – величина двойного лучепреломления раствора с вязкостью η при градиенте скорости g; η_0 – вязкость растворителя.

Проводили сравнительное изучение температурной зависимости экспериментально определяемых величин сегментной анизотропии макромолекул ПХП в растворах и в набухшем состоянии (растворитель в обоих случаях n-ксилол). Как видно из рис. 3, значения $\alpha_1 - \alpha_2$ ПХП в n-ксилоле существенно убывают с повышением температуры, в то время как величина сегментной анизотропии ненабухшего полимера от температуры не зависит. Такое поведение $\alpha_1 - \alpha_2$ кажется нам принципиальным, поэтому проведем детальное его обсуждение.

Выше отмечалось, что различия значений собственной анизотропии макромолекул в разных растворителях связаны с наличием в растворах полимеров ближнего ориентационного порядка и его вкладом в измеряемую величину оптической анизотропии [4, 10]. Тогда экспериментально определяемая анизотропия оптической поляризуемости сегмента должна быть суммой двух членов

$$\alpha_1 - \alpha_2 = (\alpha_1 - \alpha_2)_0 + (\alpha_1 - \alpha_2)_s, \tag{4}$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ – истинная (собственная) оптическая анизотропия сегмента, значение которой можно получить при использовании изотропных растворителей или из исследования фотоупругости ненабухшего полимера, а $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ – анизотропия, вносимая молекулами растворителя, ориентированными относительно полимерной цепи. В предположении, что молекула растворителя характеризуется аксиально-симметричным эллипсоидом поляризуемости для величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ было получено следующее выражение [20]

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_s = \frac{3z}{2}(\beta_1 - \beta_2)\left(\overline{\cos^2\vartheta} - \frac{1}{3}\right), \tag{5}$$

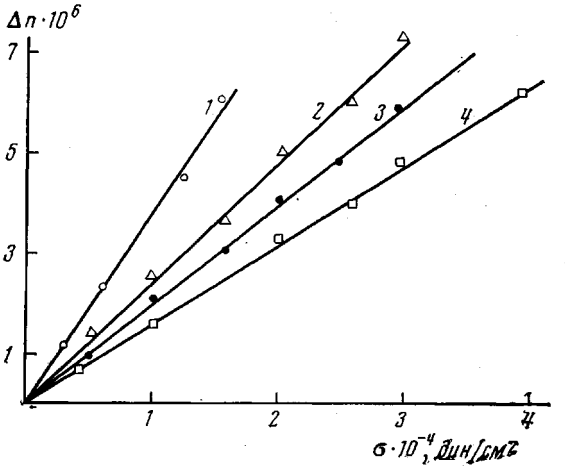

Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления ПХП в *n*-ксилоле от растягивающего напряжения при v_k=0,10 (*1*); 0,19 (*2*); 0,38 (*3*); 1,00 (*4*)

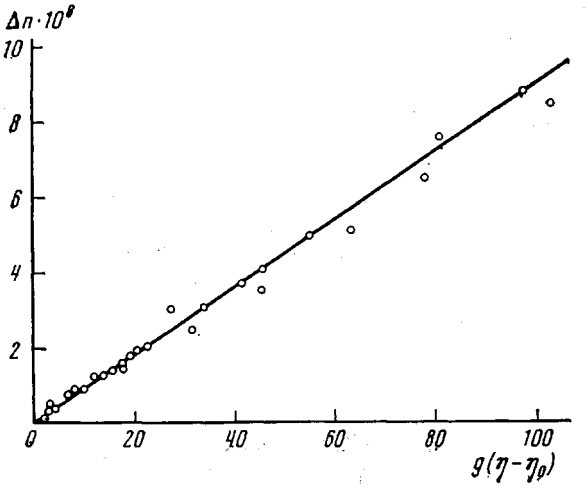

Рис. 2. Зависимость двойного лучепреломления от сдвигового напряжения для растворов ПХП в *n*-ксилоле

где β_1 и β_2 — главные значения эллипсоида поляризуемости молекулы растворителя, z — число молекул растворителя, ориентированных относительно сегмента, ϑ — угол между направлением сегмента и осью симметрии молекул растворителя.

Отметим, что соотношение (5) может быть использовано в обсуждаемых здесь случаях, поскольку главные значения эллипсоидов поляризуемостей, лежащие в плоскости молекул растворителя, мало отличаются друг от друга. Величина оптической анизотропии ненабухшего полимера, т. е. $(\alpha_1-\alpha_2)_0$ не зависит от температуры (рис. 3). Следовательно, изменение $\alpha_1-\alpha_2$ с изменением температуры должно быть связано с изменением избыточной анизотропии $(\alpha_1-\alpha_2)_s$. Действительно, с повышением температуры интенсивность теплового движения растет, что должно приводить к уменьшению степени ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи, т. е. к уменьшению величины $z\left(\overline{\cos^2\vartheta}-\frac{1}{3}\right)$.

Последнее должно сопровождаться уменьшением избыточной анизотропии, что и наблюдается из эксперимента. Из исследования разбавленных

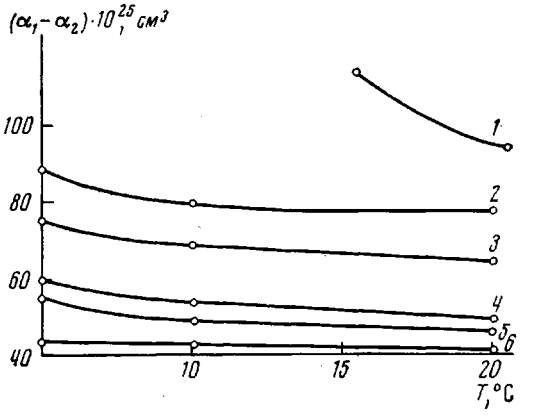

Рис. 3. Зависимость измеряемой оптической анизотропии ПХП в *п*-ксилоле от температуры при v_k=0,01 (*1*); 0,20 (*2*); 0,40 (*3*); 0,60 (*4*); 0,80 (*5*); 1,00 (*6*)

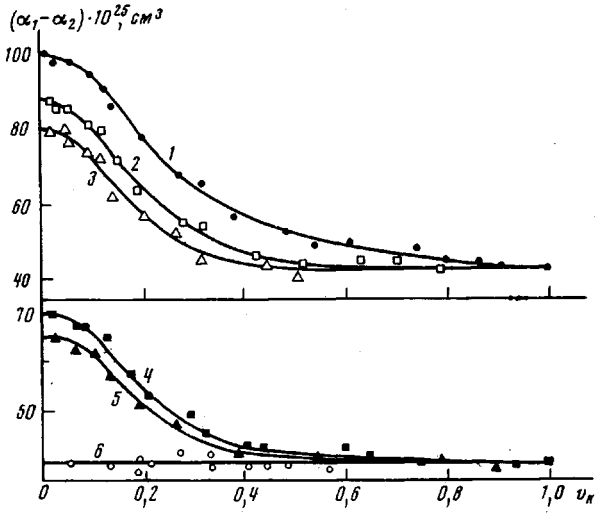

Рис. 4. Зависимость измеряемой оптической анизотропии ПХП от объемной доли полимера в *п*- (*1*); *о*- (*2*) и *м*-ксилоле (*3*); бромбензоле (*4*); толуоле (*5*) и бромоформе (*6*)

растворов и набухших образцов были также определены значения оптической анизотропии ПХП в бромоформе, бромбензоле, толуоле, *п*-, *м*- и *о*-ксилоле в зависимости от объемной доли полимера (рис. 4). Полученные данные свидетельствуют о существенной концентрационной зависимости сегментной анизотропии ПХП в бромбензоле, толуоле, *п*-, *м*- и *о*-ксилоле, в то же время в бромоформе такая зависимость практически отсутствует.

Известно, что величина оптической анизотропии молекул бромоформа незначительна по сравнению с молекулами ароматических соединений, т. е. бромоформ может считаться практически изотропным растворителем. Тогда, избыточная сегментная анизотропия, обусловленная молекулами бромоформа, должна быть очень мала из-за малости $\beta_1-\beta_2$, и величина $\alpha_1-\alpha_2$ не должна зависеть от концентрации полимера. Следовательно, зависимость от концентрации сегментной анизотропии ПХП в ароматических растворителях, вероятнее всего, определяется изменением с концентрацией полимера вклада растворителя в оптическую анизотропию. Действительно, если подойти к этому вопросу с альтернативной точки зрения,

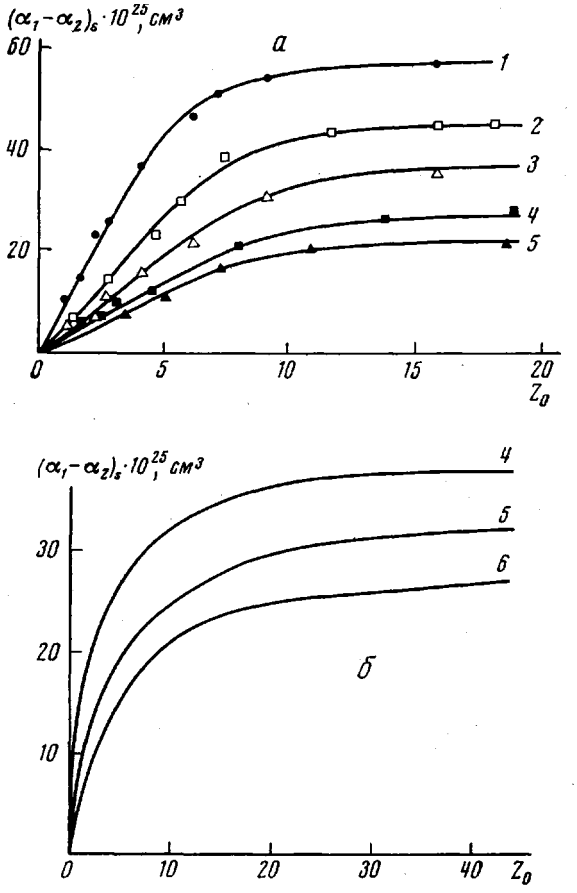

Рис. 5. Зависимость избыточной анизотропии ПХП (*а*) и ПВА (*б*) от z_0 в *п*- (*1*); *о*- (*2*) и *м*-ксилоле (*3*); бромбензоле (*4*); толуоле (*5*) и бензоле (*6*)

т. е. полагать, что собственная анизотропия сама зависит от концентрации полимера (во всяком случае в рассмотренном интервале концентраций), то обсуждаемый эффект должен проявиться и в изотропном растворителе, например, бромоформе, что на самом деле не имеет места. Попытаемся теперь установить характер зависимости величины $(\alpha_1-\alpha_2)_s$ от концентрации полимера. Для этого удобно рассмотреть зависимость избыточной анизотропии от числа молекул растворителя, приходящихся на сегмент z_0. Величину z_0 можно выразить через объемную долю полимера. Действительно, если числа молекул растворителя и сегментов в 1 *см*³ равны N_s и N_0 соответственно, то

$$z_0 = \frac{N_s}{N_0}, \tag{6}$$

а

$$N_s = \frac{(1-v_k)}{V_s} = \frac{(1-v_k)N_A\rho_s}{M_s} \tag{7}$$

$$N_0 = \frac{v_k}{V_0} = \frac{v_k N_A \rho_0}{M_0}, \tag{8}$$

где ρ_0 и ρ_s — плотности полимера и растворителя; V_0 и V_s — объемы сегмента и молекулы растворителя; M_0 и M_s — молекулярные веса сегмента и растворителя.

Подставляя из уравнений (7) и (8) значения N_s и N_0 в соотношение (6), получаем

$$z_0 = \frac{1-v_k}{v_k} \frac{\rho_s M_0}{\rho_0 M_s} \tag{9}$$

При вычислении M_0 число мономерных звеньев в сегменте ПХП принималось равным двум. Это значение получается из гидродинамических данных при использовании идеального растворителя [21]. Как видно из рис. 5, *а*, величина $(\alpha_1-\alpha_2)_s$ сначала растет с увеличением z_0 до значения $z_0 \sim 10$, а дальше практически не изменяется. Сопоставление размеров сегмента ПХП и молекул растворителя показывает, что минимальное число молекул растворителя, способных полностью покрывать поверхность сегментов, также равно десяти. Последнее позволяет высказать предположение, что относительно макромолекулы ориентируются только молекулы растворителя, находящиеся в непосредственной близости от макромолекулы. Аналогичные результаты получаются при рассмотрении концентрационных зависимостей оптической анизотропии поливинилацетата (ПВА) в разных растворителях [22] (рис. 5, *б*). Отметим, что насыщение здесь достигается при более высоких значениях z_0, так как скелетная жесткость ПВА больше, чем у ПХП [21, 23].

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию 26 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. В. Фрисман, В. Я. Андрейченко,* Высокомолек. соед., *4*, 1559, 1962.
2. *Э. В. Фрисман, Ан Бао Чжу,* Высокомолек. соед., *4*, 1564, 1962.
3. *Т. И. Гармонова,* Вестник ЛГУ, серия физ.-хим., 1962, № 2272.
4. *Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев,* Докл. АН СССР, *153*, 1062, 1963.
5. *Э. В. Фрисман, Г. А. Дюжев, А. К. Дадиванян,* Высокомолек. соед., *6*, 341, 1964.
6. *Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян,* J. Polymer Sci., *C16*, 1001, 1967.
7. *M. H. Liberman, Y. Abe, P. J. Flory,* Macromolecules, *5*, 550, 1972.
8. *A. N. Gent,* Macromolecules, *2*, 262, 1969.
9. *M. Fukuda, G. L. Wilkes, R. S. Stein,* J. Polymer Sci., *9*, *A-2*, 1417, 1971.
10. *K. Nagai,* J. Chem. Phys., *47*, 4690, 1967.
11. *А. А. Тагер, А. И. Суворова, Ю. С. Бессонов, А. И. Подлесняк, А. И. Королева, Л. В. Адамова, М. В. Цилипоткина,* Высокомолек. соед., *A13*, 2454, 1971.
12. *В. М. Асланян, А. К. Дадиванян, Г. С. Фаршян, Л. Г. Нагапетян,* Сб. Межмолекулярные взаимодействия в конденсированных средах, «Наукова думка», 1974, стр. 152.
13. *J. Umemura, T. Takenaka, S. Hayashi, R. Gotoh,* Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., *46*, 228, 1968.
14. *R. D. Fraser, T. P. Macrae,* Nature, *183*, 179, 1959.
15. *Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян,* Изв. АН АрмССР, хим. науки, *17*, 483, 1964.
16. *G. Szivessy,* Handbuch. der Phys., *19*, 918, 1928.
17. *W. Kuhn, F. Grün,* Kolloid-Z., *101*, 248, 1942.
18. *Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков,* Ж. эксп. и теорет. физики, *23*, 690, 1952.
19. *A. Peterlin,* J. Polymer Sci., *12*, 45, 1954.
20. *Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян,* Высокомолек. соед., *8*, 1959, 1966.
21. *А. В. Геворкян,* Изв. АН АрмССР, Физика, *1*, 195, 1966.
22. *В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Л. Е. Де Милло, Е. Н. Ростовский,* Высокомолек. соед., *6*, 384, 1964.
23. *В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель,* Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.