

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1977

УДК 541.64:539.199:542.61

### ПРЯМЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ НЕВОЗМУЩЕННЫХ РАЗМЕРОВ ПОЛИМЕРНЫХ КЛУБКОВ В НЕИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Эскин В. Е., Магарик С. Я., Григорьев А. И.,  
Некрасова Т. Н.

Методом Штокмайера — Фиксмана (экстраполяцией отношения характеристической вязкости к корню квадратному из молекулярной массы к нулевому значению последней величины) определены невозмущенные размеры цепей полистирола в бромоформе и бензиловом спирте, а также полидиметилстирола в циклогексане и толуоле. Параллельно невозмущенные размеры были определены в тех же растворителях для первого полимера по величине оптической анизотропии сегмента цепи методом двойного лучепреломления в потоке, для второго — методом Кратки — Порода по кривой малоуглового рентгеновского рассеяния. В обоих случаях получены практически совпадающие результаты и тем самым показано, что различие невозмущенных размеров полимерных цепей в разных растворителях, получаемое методом Штокмайера — Фиксмана, подтверждается прямыми методами определения невозмущенных размеров.

Вопрос о влиянии растворителя на равновесную гибкость (относительные невозмущенные размеры  $(\bar{R}_0^2/M)^{1/2}$ ) полимерных клубков имеет принципиальное значение и привлекает все большее внимание [1, 2]. Поскольку в неидеальных растворителях размеры клубков обусловлены дополнительным набуханием (объемные эффекты), для определения в них  $(\bar{R}_0^2/M)^{1/2}$  широко используют экстраполяцию измерений характеристической вязкости  $[\eta]$  к исчезающему малой длине цепи ( $M \rightarrow 0$ ). Однако до настоящего времени несовпадение невозмущенных размеров, получаемое такими методами для данного полимера в разных растворителях, не было подтверждено прямым измерением параметров, характеризующих равновесную гибкость цепей (перsistентная длина  $a$ , статистический сегмент  $A=2a$ ). С этой целью мы измерили величину  $(\bar{R}_0^2/M)$  экстраполяцией зависимости  $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$  к  $M=0$  [3] для ПС в бромоформе и бензиловом спирте и для поли-2,4-диметилстирола (ПДМС) в толуоле и циклогексане. Начальная ордината, отсекаемая при такой экстраполяции, дает величину  $K_0 = \Phi'(\bar{R}_0^2/M)^{1/2}$  (где  $\Phi'$  — постоянный коэффициент), что позволяет вычислить  $(\bar{R}_0^2/M)$ . Для ПДМС параллельно была измерена величина  $a$  методом малоуглового рентгеновского рассеяния Кратки — Порода [4]. Для ПС в двух растворителях было измерено характеристическое значение  $[n]/[\eta]$  двойного лучепреломления в потоке [5].

Характеристическую вязкость полимера  $[\eta]$  определяли по стандартной методике экстраполяцией  $\eta_r - 1/c$  к  $c=0$ , измеряя время течения растворов  $t$  с помощью вискозиметров типа Оствальда, в которых  $t_0$  составляло для использованных растворителей 61—255 сек. ( $\eta_r$  — относительная вязкость раствора). Все измерения выполнены при  $20^\circ$ .

Описание методики (прибор с внутренним ротором), использованной нами для измерения динамического двойного лучепреломления (ДЛП) в потоке растворов полимеров можно найти в [5]. Поскольку бензиловый спирт состоит из оптически

анизотропных молекул и обладает большой вязкостью, необходимо отдельно рассмотреть вопрос о вкладе  $(\Delta n)_0$  растворителя в общее динамическое двойное лучепреломление раствора  $\Delta n$ . Если молекулярная масса полимера невелика, так что углы ориентации в потоке близки к  $45^\circ$  (в данном случае это специально проверялось нами), то двойное лучепреломление, характеризующее полимер  $(\Delta n)_n$ , находят простым вычитанием  $(\Delta n)_0$  из полного экспериментального значения  $\Delta n$ :  $(\Delta n)_n = \Delta n - (\Delta n)_0$ . Динамическое двойное лучепреломление обусловлено не градиентом скорости потока  $g$ , а напряжением сдвига  $g\eta$  ( $\eta$  — вязкость среды), поэтому величину  $(\Delta n)_0$  мы определяли по формуле  $(\Delta n)_0 = (\Delta n/g\eta)_0 g\eta$ , полагая, что  $\eta$  есть вязкость раствора данной концентрации. Величину  $(\Delta n/g\eta)_0$  предварительно определяли по зависимости  $(\Delta n)_0$  от  $g\eta$ , широко варьируя не только  $g$ , но и  $\eta$ .

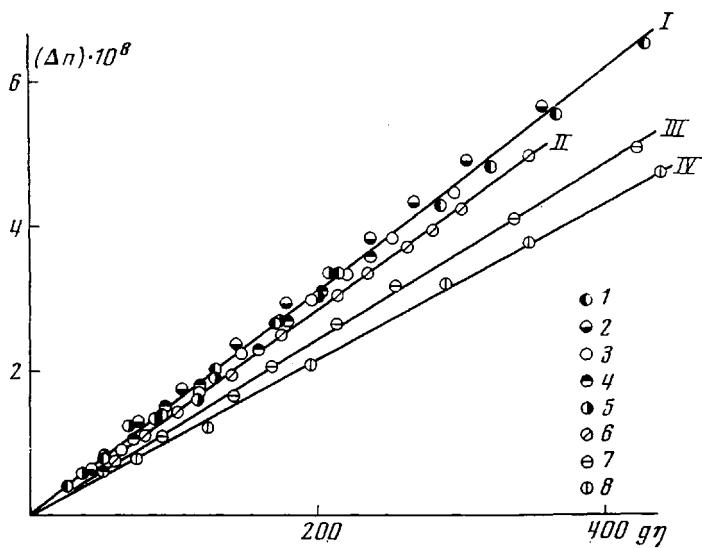


Рис. 1. Зависимость динамического двойного лучепреломления бензилового спирта  $\Delta n_0$  (I) и растворов ПММА  $\Delta n$  в бензиловом спирте (II—IV) от напряжения сдвига

$\eta \cdot 10^{-2}$ ,  $n_{D20}$ : 1 — 8,65; 2 — 7,35; 3 — 5,95; 4 — 4,80; 5 — 3,50; 6 — 7,08; 7 — 17,1; 8 — 23,4;  $T$ ,  $^\circ\text{C}$ : 1 — 12; 2 — 16; 3 — 22; 4 — 29; 5 — 40;  $c$ ,  $\text{g}/\text{дл}$ : 6 — 1,41; 7 — 8,20; 8 — 11,43

На рис. 1 представлены результаты измерений  $(\Delta n)_0$  для бензилового спирта при пяти температурах от 12 до  $40^\circ$ , при этом вязкость изменялась от  $3,5 \cdot 10^{-2}$  до  $8,65 \cdot 10^{-2}$   $n_{D20}$ , т. е. в 2,5 раза. Точки группируются около прямой I, приводящей к значению  $(\Delta n/g\eta)_0 = (1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$ . В растворах полимеров увеличение средней макроскопической вязкости среды  $\eta$  происходит из-за наличия макромолекул полимера. Чтобы выяснить, эквивалент ли этот случай изменению  $\eta$  с температурой, мы изучили концентрационную зависимость величины  $\Delta n/g\eta$  для раствора в бензиловом спирте низкомолекулярного ( $M=30 \cdot 10^3$ , и эффект двулучепреломления формы [5] пренебрежимо мал) полиметилметакрилата — полимера с оптически почти изотропным звеном. Экстраполяция величины  $\Delta n/g\eta$ , измеряемой наклонами прямых 2—4 (рис. 1), к условию  $c=0$  привела к тому же, что и выше — значению  $(\Delta n/g\eta)_0 = (\Delta n/g\eta)_{c=0} = 1,5 \cdot 10^{-10}$ , при изменении  $\eta$  от  $7,08 \cdot 10^{-2}$  до  $23,4 \cdot 10^{-2}$   $n_{D20}$ . Таким образом, при вычитании двулучепреломления растворителя  $(\Delta n)_0$  следует использовать для каждой концентрации полимера значения  $\eta = \eta \cdot \eta_0$  ( $\eta_0$  — вязкость растворителя), а не  $\eta_0$ , что и было учтено при наших измерениях.

Измерения рассеяния рентгеновых лучей проводили на установке ДРОН-1 (с камерой Кратки) при помощи сцинтилляционного счетчика СРС-1 и счетного устройства ССД. Использовали излучение  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ). Монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром в сочетании с амплитудным дискриминатором. Стабильность

излучения поддерживали в пределах 1%. Использовали щелевую коллимацию источника и приемника рентгеновых лучей. В полученные кривые рассеяния вносили коллимационную поправку. Концентрация полимера в растворах равнялась  $\approx 3 \text{ г/дл}$ . Точность определения персистентной длины  $a$  составляла  $\pm 1 \text{ \AA}$ .

Зависимость невозмущенных размеров цепей ПДМС от свойств растворителя подробно изучена в работе [2]. Для ПС в подавляющем большинстве однокомпонентных растворителей такая зависимость не проявляется [6]. Заметно меньше невозмущенные размеры цепей были получены для ПС в циклогексаноле при  $80^\circ$  [7]. Однако обнаруженное конформационное превращение в ПС вблизи этой температуры [8] затрудняет уверенное сопоставление равновесной гибкости ПС в циклогексаноле и других растворителях. Используя экстраполяционный метод [3], мы определили для ПС величину  $([\eta]/M^{1/2})_{M=0} \sim \sim (\bar{R}_0^2/M)^{1/2}$  в бромоформе (при  $20^\circ$ ), коричном ( $40^\circ$ ) и бензиловом ( $20^\circ$ ) спиртах. В первом из этих растворителей получено обычное для ПС значение  $([\eta]/M^{1/2})_{M=0} = 0,080$ ; в двух других – существенно меньшее 0,052 (рис. 2). На том же рисунке изображен результат определения  $([\eta]/M^{1/2})_{M=0}$  для ПДМС в циклогексане и (в том и другом при  $20^\circ$ ) толуоле. И в этом случае величины  $([\eta]/M^{1/2})_{M=0}$  существенно различаются. Рассмотрим теперь, в какой мере это различие подтверждается определением невозмущенных размеров клубков ПС и ПДМС прямыми методами.

На рис. 3 приведена зависимость двойного лучепреломления  $(\Delta n) - (\Delta n)_0$  от напряжения сдвига  $g(\eta - \eta_0)$  для ПС в бромоформе и в бензиловом спирте. Точки, отвечающие различным концентрациям ПС, в бромоформе группируются вокруг общей прямой, так как в этом случае показатели преломления полимера  $n_k$  и растворителя  $n_s$  совпадают. Для ПС в бензиловом спирте эффект ДЛП формы [5] весьма мал; он, однако, вызывает некоторое несовпадение прямых, относящихся к растворам различной концентрации. С увеличением концентрации полимера показатели преломления набухших клубков и растворителя сближаются, что снижает проявление эффекта формы. В нашем случае он составлял 4–11% измеряемой величины двойного лучепреломления. Теория позволяет по наклонам прямых рис. 2 определить оптическую анизотропию статистического сегмента  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  по формуле [5]

$$\left[ \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_{g_c \rightarrow 0} = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)}{45kTn_s} \cdot (\alpha_1 - \alpha_2) + \\ + \frac{0,12 \cdot 10^{21}(n_s^2 + 2)(n_k^2 - n_s^2) \cdot M}{\pi n_s^2 \rho^2 NRT[\eta]} \left( 1 - \frac{(\eta)c}{2} \right),$$

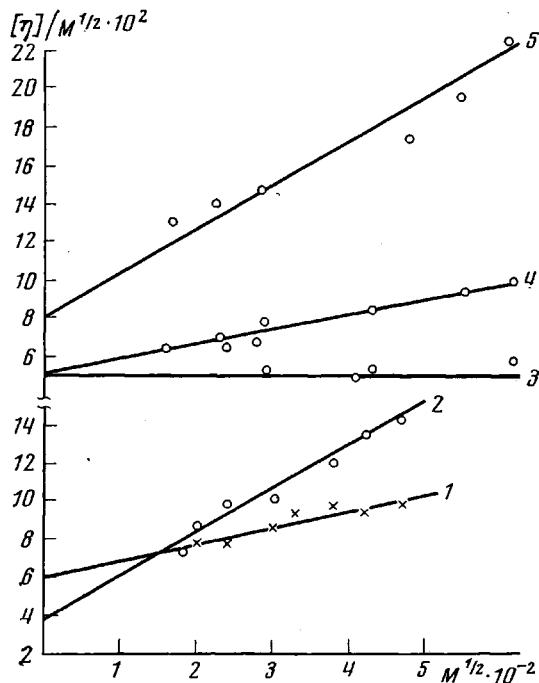


Рис. 2. Графики экстраполяции зависимости  $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$  к  $M=0$  для поли-2,4-диметилстиrola в циклогексане (1) и толуоле (2); для полистирола в коричном (3) и бензиловом спиртах (4) и бромоформе (5)

где  $\rho$  — плотность полимера,  $R$  — газовая постоянная,  $N$  — число Авогадро,  $T$  — абсолютная температура.

Следует подчеркнуть, что оптическая анизотропия статистического сегмента (в отличие от характеристической вязкости) не зависит от объемных эффектов в клубке [5]. Поэтому ее величина пропорциональна невозмущенным размерам макромолекулы в данном растворителе.

Используя значения  $\rho=1,1 \text{ г/см}^3$ ;  $n_s=1,54$ ;  $n_h=1,60$ ;  $[\eta]=0,16$ ;  $M=53 \cdot 10^3$ , мы нашли  $(\alpha_1-\alpha_2)=-146 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  в бромоформе (где  $n_h=n_s$ ) и  $(\alpha_1-\alpha_2)=-(120 \pm 2) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  в бензиловом спирте.

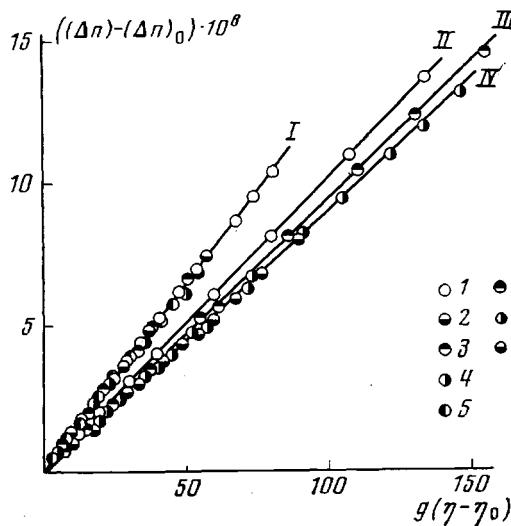


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость динамического двойного лучепреломления полистирола  $(\Delta n) - (\Delta n)_0$  от напряжения сдвига  $g(\eta - \eta_0)$   
Концентрация растворов,  $\text{г/дл}$ : I — в бромоформе: 1 — 2,96, 2 — 1,09, 3 — 0,65, 4 — 0,46, 5 — 0,22;  
II — в бензиловом спирте: 1 — 7,70, 6 — 5,27, 7 — 3,07, 8 — 1,07

Рис. 4. Кривые рассеяния ПДМС в координатах  $I(2\theta)$  от  $2\theta$  в циклогексане (1) и в толуоле (2);  $I$  — интенсивность рассеяния рентгеновых лучей;  $2\theta$  — угол рассеяния

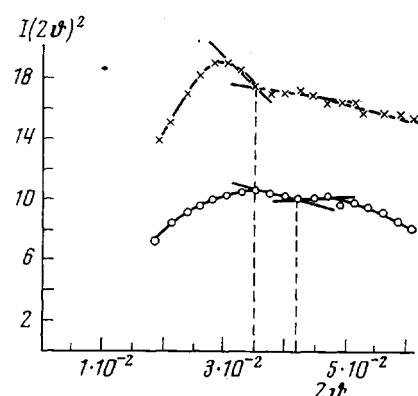


Рис. 4

Оптическая анизотропия статистического сегмента цепи, состоящего из  $S$  повторяющихся единиц (звеньев), слагается из оптической анизотропии последних ( $a_{\parallel}-a_{\perp}$ ), так что  $(\alpha_1-\alpha_2)=S(a_{\parallel}-a_{\perp})$ . Полагая величину  $(a_{\parallel}-a_{\perp})$  не зависящей от растворителя, мы рассматривали отношение величин  $(\alpha_1-\alpha_2)$  в двух растворителях, равное 1,22, как отношение меры гибкости макромолекул полистирола в них (напомним, что  $S \sim A \sim K_0^{2/3}$ ).

Для ПДМС персистентная длина  $a$  была измерена методом Кратки — Порода [4] по абсциссе точки перегиба кривой рентгеновского рассеяния  $I(2\theta)=f(2\theta)$  (рис. 4) по формуле  $a=2,3\lambda/4\pi \sin \theta$ . Следует заметить, что измерение величины  $a$  для гибкоцепных полимеров по методу Кратки — Порода связано с определенными трудностями в связи с тем, что величина  $a$  соизмерима в этом случае с поперечником цепи (фактор поперечного сечения), что может более или менее исказить теоретическую форму кривой рассеяния для бесконечно тонкой персистентной нити. Для отработки методики и проверки возможности определения  $a$  для растворов ПДМС мы получили кривую рассеяния от раствора ( $c=3,3 \text{ г/дл}$ ) ПС ( $M=53 \cdot 10^3$ ;  $T=35^\circ$ ) в циклогексане и определили  $a=(13 \pm 1) \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с  $a=12,2 \text{ \AA}$ , полученным Кратки в работе [4] и соответствует невозмущенным размерам ПС в бромоформе и других растворителях [6] (исключая спирты). Таким образом, имеются основания полагать, что метод Кратки —

Порода [4] дает достоверные результаты при определении персистентной длины  $a$  для гибкоцепных полимеров.

Результаты всех измерений сведены в таблицу, из которой видно, что отношение величин  $a$  для ПДМС или  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  для ПС в каждой паре растворителей отличается от отношения значений  $([\eta]/M^{1/2})_{M=0}^{2/3}$ , пропорциональных  $R_0^{2/3}/M$ , не более чем на 10%. Это следует признать хорошим совпадением, если учесть, что каждая из двух пар сравниваемых величин представляет результат четырех измерений.

#### Параметры равновесной гибкости ПС и ПДМС в соответствующей паре растворителей

Полимер и растворитель	$([\eta]/M^{1/2})_{M=0}^{2/3}$	$(\omega - \omega_0) \cdot 10^{-3}$	Полимер и растворитель	$(\frac{[\eta]}{M^{1/2}})_{M=0}^{2/3}$	$a(\text{\AA})$
ПС – бромоформ	0,186	-146	ПДМС – циклогексан	0,151	16
ПС – бензиловый спирт	0,143	-120	ПДМС – толуол	0,111	13
Отношение в двух растворителях	1,33	1,2 (2)	Отношение в двух растворителях	1,36	1,2 (3)

Таким образом, зависимость от растворителя невозмущенных размеров клубков, полученных методом экстраполяции  $[\eta]/M^{1/2}$  [3], согласуется с данными непосредственных измерений их прямыми методами.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19 VII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Dondos, H. Benoit, Makromolek. Chem., 129, 35, 1969; Macromolecules, 4, 279, 1971.
2. B. E. Эскин, Т. Н. Некрасова, У. Б. Жураев, Europ. Polymer J., 11, 341, 1975; Высокомолек. соед. А17, 2682, 1975.
3. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
4. H. Durschlag, O. Kratky, J. W. Breitenbach, B. A. Wolf, Monatsch. Chem., 101, 1462, 1970.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд-во АН СССР, 1963.
6. Polymer Handbook, Ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, 1975, ch. IV, p. 40.
7. G. V. Schulz, H. Baumann, Makromolek. Chem., 60, 120, 1963.
8. C. Reiss, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 63, 1299, 1966.