

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1978

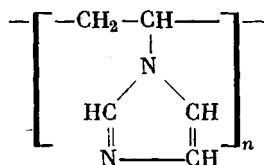
УДК 541. 64:535.557

СВЕТОРАССЕЯНИЕ, ВЯЗКОСТЬ И ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-ВИНИЛИМИДАЗОЛА

*Эскин В. Е., Магарик С. Я., Жураев У. Б.,
Рудковская Г. Д.*

Измерены молекулярные массы методом светорассеяния (M_w от $6,3 \cdot 10^3$ до $51 \cdot 10^3$) и характеристические вязкости растворов поли-*n*-винилимидазола (ПВИА) в термодинамически хорошем растворителе — этиловом спирте. Установлено соотношение $[\eta] = 2,45 \cdot 10^{-4} M_w^{0,69}$ дл/г в этом растворителе. Экстраполяцией отношения $[\eta]/M^{1/2}$ к $M^{1/2}=0$ определены относительные невозмущенные размеры цепей ПВИА: $(h_0^2/M)^{1/2} = 0,71 \cdot 10^{-8}$ см, величина статистического сегмента цепи $A = 20 \cdot 10^{-8}$ см и среднее число звеньев цепи в сегменте $s = 7,6$. Для нефракционированного образца в α -метилпирролидоне измерено двойное лучепреломление в потоке. Определена разность главных поляризуемостей статистического сегмента цепи $(\alpha_1 - \alpha_2) = -155 \cdot 10^{-23}$ см³. С учетом данных по равновесной гибкости цепей ПВИА оптическая анизотропия звена цепи равна $(a_{||} - a_{\perp}) = -20 \cdot 10^{-25}$ см³. Сделан вывод о практически полной свободе вращения пятичленного бокового цикла в ПВИА вокруг связи C—N, соединяющей этот цикл с главной цепью макромолекулы.

Свойства виниловых полимеров, содержащих гетероциклы в боковых группах, менее изучены, чем свойства других полимеров этого ряда. Между тем, свойства гетероциклических полимеров привлекают все большее внимание. В данной работе исследованы некоторые равновесные свойства поли-*n*-винилимидазола (ПВИА), химическому строению которого отвечает формула



Мономер *n*-винилимидазола (Fluka AG) полимеризовали в 60%-ном растворе в этаноле в запаянной ампуле в атмосфере аргона. В качестве инициатора использовали ДАК (3 вес.%). Температура полимеризации 60°, время — 42 часа. Полученный вязкий раствор полимера разбавляли этанолом и пересаждали в ацетон. Конверсия дважды переосажденного ПВИА составила 95%. Молекулярная масса полученного полимера $M_w = 29 \cdot 10^3$. Величина характеристической вязкости в 1 н. водном растворе NaCl составляла 0,3 дл/г. Исходный полимер был расфракционирован дробным осаждением ацетоном из 5%-ного раствора в этаноле на 10 фракций, содержавших от 3 до 17% начальной массы полимера. Заметим, что термодинамической особенностью системы ПВИА — этанол — ацетон является ухудшение растворимости при повышении температуры.

В качестве растворителей ПВИА использовали этиловый спирт и α -метилпирролидон, предварительно обезвоженные, дважды перегнанные. Их показатели преломления соответствовали литературным данным. Характеристическую вязкость растворов измеряли с помощью вискозиметра типа Оствальда путем экстраполяции отношения $[\eta]_d/c$ к $c=0$. Время течения растворителей составляло 133 сек. (для этилового спирта) и 247 сек. (для α -метилпирролидона).

Динамическое двойное лучепреломление растворов измеряли в приборе с внутренним ротором длиною 3 см по методике [1].

Рассеяние света растворами измеряли на фотогониодиффузометре «Софика» при длине волны света 546 нм. Инкремент dn/dc растворов ПВИА в этиловом спирте составлял от 0,192 для десятой фракции до 0,180 для первой. Калибровку интенсивности рассеяния проводили по бензолу (марки ч. для УФС), для которого принимали значение $I=1,63 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. При расчете ММ учитывали поправку на деполяризацию рассеяния (фактор Кабанна). Растворы перед измерениями очищали от пыли фильтрованием через стеклянный фильтр № 4. Критерием чистоты растворов служило отсутствие асимметрии рассеяния.

ММ и $[\eta]$ фракций ПВИА в этиловом спирте

Все измерения проводили при температуре 20°.

Фракция, №	$M_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$	$A_2 \cdot 10^4, \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^2$
1	51	0,440	1,4
2	45	0,400	1,4
3	35	0,346	4,2
4	30	0,280	5,0
5	22	0,242	5,5
7	15	0,178	8,0
9	10	0,125	9,5
10	6	0,107	9,0
Нефракционированный образец	29	0,265	11,5

Результаты измерений M_w и $[\eta]$ представлены в таблице. Видно, что синтезированный образец имел сравнительно малую молекулярную массу: $M_w = 29 \cdot 10^3$, фракции от $6 \cdot 10^3$ до $51 \cdot 10^3$. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$ изображена на рис. 1, а соотношение между $[\eta]$ в этиловом спирте и M_w имеет вид

$$[\eta] = 2,45 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,69} \text{ дЛ/г} \quad (1)$$

Показатель степени 0,69 в соотношении (1) показывает, что этиловый спирт является термодинамически хорошим растворителем для ПВИА. Поэтому вискозиметрические данные могут быть использованы для определения равновесной гибкости цепей ПВИА с применением процедуры, предусматривающей экстраполяцию $M \rightarrow 0$. На рис. 2 представлена экстраполяция величины $[\eta]/M_w^{1/2}$ к $M_w^{1/2}=0$, согласно уравнению [2]

$$[\eta]/M_w^{1/2} = K_0 + 0,51 \Phi B M_w^{1/2}, \quad (2)$$

где K_0 — невозмущенный размер клубка равен $K_0 = \Phi (\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$, $B = \beta_0/M_0^2$; \bar{h}_0^2 — средний невозмущенный квадрат расстояния между концами молекулярной цепи, β_0 — исключенный объем звена цепи (с молекулярной массой M_0), $\Phi = 2,7 \cdot 10^{21}$ [3] — коэффициент Флори [4] в соотношении

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{1/2}}{M} \quad (3)$$

По начальной ординате рис. 2 можно получить $K_0 = 9,6 \cdot 10^{-4}$, откуда $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} = 0,71 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. В то же время для виниловых полимеров величина $(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ при допущении свободного вращения звеньев в цепи равна [5]

$$(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2} = 3,08 (M/M_0)^{1/2} \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad (4)$$

откуда при $M_0 = 94 \text{ г/моль}$ $(\bar{h}_{cb}^2/M)^{1/2} = 0,32 \cdot 10^{-8}$.

Таким образом, параметр $\sigma = (\bar{h}_0^2/\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$, характеризующий степень заторможенности вращений в цепи, для ПВИА равен $\sigma = 0,71/0,32 = 2,2$, что отвечает равновесной гибкости полистирола и других полимеров винилового ряда. Число звеньев в статистическом сегменте A цепной молекулы можно вычислить как

$$s = \frac{A}{\lambda_0} = \bar{h}_0^2 M_0 / M \lambda_0^2, \quad (5)$$

где λ_0 — проекция повторяющегося звена на направление цепи. Для полимеров винилового ряда $\lambda_0 = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Используя полученную выше ве-

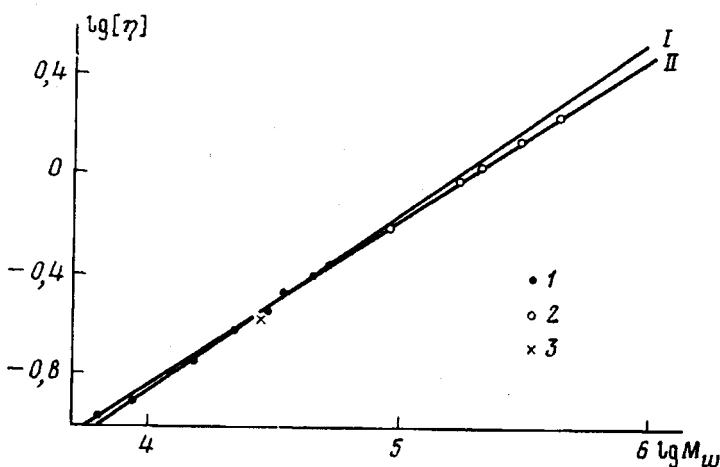


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$ для ПВИА:

I — по соотношению (1), II — по (6); 1 — в этиловом спирте по данным настоящей работы, 2 — в метиловом спирте по [6], 3 — нефракционированный образец

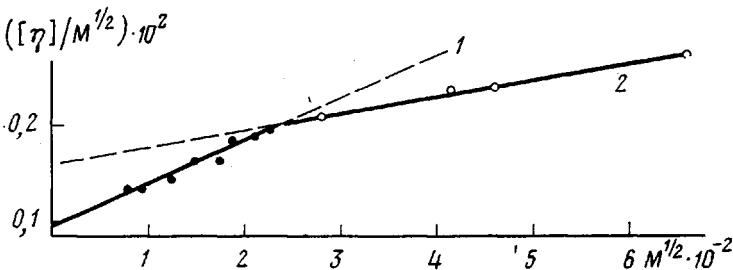


Рис. 2. Построение зависимости $[\eta]/M^{1/2}=f(M^{1/2})$ по данным настоящей работы (1) и [6] (2)

личину $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}=0,71 \cdot 10^{-8}$ см, можно получить $s=7,6$ — значение, типичное для гибкоцепных полимеров [1].

В работе [6] характеристическая вязкость фракций ПВИА (M_w от $9 \cdot 10^4$ до $4,4 \cdot 10^5$) была измерена в метаноле, *n*-пропиловом и *n*-бутиловом спиртах (последний — θ-растворитель при $T \approx 25^\circ$). ММ были измерены по рассеянию света в метаноле. Из построения $[\eta]/M^{1/2}=f(M^{1/2})$ было найдено $K_0 \cdot 10^4=10, 13$ и 16 соответственно в *n*-бутиловом, *n*-пропиловом и метиловом спиртах. Соотношение между $[\eta]$ и M_w для метанола в работе [6] имеет вид

$$[\eta]=3,74 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,65}, \quad (6)$$

что весьма близко к соотношению (1), полученному нами для ПВИА в этаноле. Действительно, наши данные, полученные для низкомолекулярных фракций ПВИА в этаноле, достаточно хорошо ложатся на прямую, отвечающую соотношению (6) (рис. 1, прямая 2). Это указывает на близость термодинамического качества для ПВИА двух растворителей — метилового и этилового спиртов. Тем не менее, экстраполяция зависимости $[\eta]/M^{1/2}=f(M^{1/2})$ к $M=0$, по нашим данным, приводит к $K_0=9,6 \cdot 10^{-4}$, а по данным работы [6] в метаноле — к $K_0=16 \cdot 10^{-4}$. Поскольку соотношение (6) удовлетворяет тем и другим данным, можно сопоставить для них зависимость $[\eta]/M^{1/2}=f(M^{1/2})$ на общем графике (рис. 2). Такое сопоставле-

ние обнаруживает отклонение точек для более высокомолекулярных фракций от прямой 1 (рис. 2), начиная с $M_w=1,7 \cdot 10^6$. По данным работы [6], коэффициент набухания для этой фракции в метаноле $\alpha \approx 1,40$. Обычно отклонение от линейности зависимости $[\eta]/M'^h=f(M'^h)$ обнаруживают, начиная с более высоких значений $\alpha \geq 2$ (см., например, [7]). Возможно, что отклонение от зависимости (2) проявляется для ПВИА, начиная со сравнительно малых значений α , в связи с тем, что цепи ПВИА удерживают на себе воду [6]. Таким образом, в свете наших данных повышенные значения невозмущенных размеров клубков K_0 ПВИА в метаноле и *n*-пропаноле, полученные в работе [6], связаны, по-видимому, с экстраполяцией графиков $[\eta]/M'^h=f(M'^h)$ к $M=0$ от сравнительно больших значений $M'^h (> 3 \cdot 10^2)$.

Динамическое двойное лучепреломление измеряли для нефракционированного образца ($M_w=29 \cdot 10^3$). При такой ММ гибкоцепные макромолекулы, к числу которых относится, как это было показано выше, и ПВИА (длина сегмента Куна $A=20 \cdot 10^{-8}$ см), подчиняются гауссовой статистике, поэтому оптическая анизотропия их статистического сегмента ($\alpha_1-\alpha_2$) может быть вычислена [8] по формуле

$$\alpha_1-\alpha_2=[n]_e \cdot 45kTn_s/[\eta]4\pi(n_s^2+2)^2, \quad (7)$$

где $[n]_e$ — характеристическая величина двойного лучепреломления, обусловленного собственной анизотропией макромолекул. Для ее нахождения необходимо из наблюдаемого эффекта исключить эффект макроформы $[n]$, [1], который равен

$$[n]_e = \frac{0,49 \cdot 10^{21}}{\pi N_A RT} \cdot \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 M \quad (8)$$

Здесь и выше n_s — показатель преломления растворителя, dn/dc — инкремент показателя преломления раствора, T — температура, R — газовая постоянная, N_A — число Авогадро, k — постоянная Больцмана.

Из формулы (8) видно, что для уменьшения $[n]_e$ необходимо использовать для измерений образцы полимера с малой ММ и растворители с показателем преломления, близким к показателю преломления полимера. С этой целью в качестве растворителя был взят α -метилпирролидон. Его показатель преломления $n_s=1,47$, при этом величина $dn/dc=0,03$ достаточно мала.

Подставляя в уравнение (8) экспериментальные значения, находим $[n]_e=3,4 \cdot 10^{-12}$, т. е., как увидим ниже, эффект макроформы $[n]$, составляет около 1% от измеряемой величины $[\eta]$.

На рис. 3 представлена зависимость величины двойного лучепреломления $(\Delta n + \Delta n_0)$ от напряжения сдвига в растворе $g(\eta - \eta_0)$. Здесь Δn — величина двойного лучепреломления, вносимого полимером, Δn_0 — вносимого растворителем, g — градиент скорости потока, η и η_0 — вязкость раствора и растворителя соответственно.

По нашим измерениям $\eta_0=1,72 \cdot 10^{-2}$ дин. ньютона, динамооптическая константа α -метилпирролидона $(\Delta n/g)_{\eta_0=1}=(0,54 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$. Как видно из рис. 3, при изменении концентрации раствора более чем в 6,5 раз все экспериментальные точки группируются около одной прямой, что позволяет надежно определить величину приведенного двойного лучепреломления $[\eta]/[\eta]=\Delta n/g(\eta - \eta_0)=-12,5 \cdot 10^{-10}$.

Величина характеристической вязкости оказалась равной $[\eta]=-0,23$ дин. ньютона/г, откуда $[n]=-288 \cdot 10^{-12}$. Следовательно, приведенной выше величиной $[n]_e$, действительно, можно пренебречь и считать $[n]_e=[n]$. Согласно (7), получаем $(\alpha_1-\alpha_2)=-155 \cdot 10^{-25}$ см³. Деля эту величину на число звеньев в статистическом сегменте цепи $s=7,6$, полученное сочетанием светорассеяния и вязкости (см. выше), можно вычислить опти-

ческую анизотропию звена цепи $(a_{\parallel} - a_{\perp}) = (\alpha_1 - \alpha_2)/s = -20 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

С учетом известных величин поляризумостей химических связей [9] такая величина $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ означает, что вращение пятичлененного бокового цикла в ПВИА вокруг C—N-связи, соединяющей его с основной цепью макромолекулы, близко к свободному.

Заметим, что возможность влияния специфики растворителя на невозмущенные размеры гибкоцепных молекул, отмеченного в ряде работ, поскольку оно определяется, в первую очередь, термодинамическим качеством растворителя [10], в данном случае можно не принимать во внимание ввиду близости значений $[\eta]$ в этиловом спирте и α -метилпирролидоне (различие 15%), свидетельствующей о приблизительно одинаковом термодинамическом качестве этих двух растворителей по отношению к ПВИА.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
5 XII 1977

Литература

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
2. W. H. Stockmayer, M. F. Fixman, J. Polymer Sci., C4, 137, 1963.
3. W. Puyn, M. F. Fixman, J. Chem. Phys., 42, 3838, 1965.
4. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
5. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
6. M. Tricot, G. Mertens, P. Collete, V. Desreux, Bull. Soc. roy. sci. Liege, 43, 502, 1974.
7. J. M. Cowie, Polymer, 7, 487, 1966.
8. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 29, 71, 1946.
9. М. Ф. Букс, Оптика и спектроскопия, 2, 494, 1957.
10. У. Е. Жураев, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1977.

LIGHT SCATTERING, VISCOSITY AND DYNAMIC BIREFRINGENCE OF POLY-n-VINYL IMIDAZOLE SOLUTIONS

Eskin V. E., Magarik S. Ya., Zhuruev U. B., Rudkovskaya G. D.

Summary

Using the method of light scattering the molecular masses ($M_w = 6.3 \cdot 10^3 \div 51 \cdot 10^3$) of poly-*n*-vinyl imidazole (PVIA) in the thermodynamically good solvent — ethyl alcohol have been measured as well as the characteristic viscosities of this polymer. The relationship $[\eta] = 2.45 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0.69} dl/g$ in this solvent has been found. By extrapolating the ratio of $[\eta]M^{1/2}$ to $M^{1/2}=0$ relative unperturbed dimensions of PVIA chains have been obtained: $(h_0^2/M)^{1/2} = 0.71 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, the value of a chain statistical segment $A = -20 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ and the average number of chain units in a segment $s = 7.6$. For a non-fractionated sample in α -methylpyrrolidone, flow birefringence has been measured. The difference in the main polarizability of a chain statistical segment $(\alpha_1 - \alpha_2) = -155 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ has been estimated. By taking into consideration the data on the equilibrium elasticity of PVIA chains the optical anisotropy of a chain unit is equal to $(\alpha_1 - \alpha_2) = -20 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. The conclusion has been made concerning the practically free rotation of a five-membered side cycle in PVIA about the C—H bond connecting this cycle with the main chain of macromolecule.

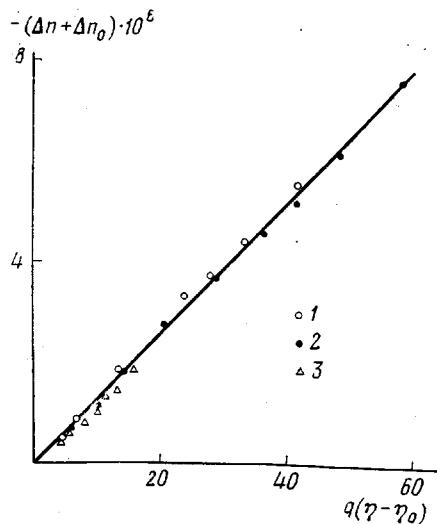


Рис. 3. Зависимость величины динамического двойного лучепреломления $-(\Delta n + \Delta n_0)$ ПВИА от напряжения сдвига в растворе $g(\eta - \eta_0)$; с, г/дл: 3,99 (1), 2,14 (2) и 0,60 (3)