

**ОБ ОРИЕНТАЦИИ ФЕНИЛЬНОГО РАДИКАЛА
В БОКОВЫХ ГРУППАХ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ**

*Грищенко А. Е., Ручин А. Е., Мишарина Н. Е.,
Сказка В. С.*

Оптическая анизотропия цепных молекул существенно зависит от структуры и гибкости боковых групп. Введение в боковые группы ароматического цикла, обладающего большой оптической анизотропией, создает благоприятные возможности для детальных исследований влияния различных взаимодействий на гибкость боковых цепей и характер вращения радикалов, входящих в эти цепи. Исследование полимеров, содержащих фенильный радикал в боковой группе, показало [1], что его вращение заторможено. Можно ожидать, что при увеличении расстояний между циклами или по мере удаления фенильного радикала от основной цепи за счет удлинения боковой группы вращение фенильного цикла будет более свободным. Вопросу о соответствии этого предположения действительности посвящена настоящая работа.

В работе исследованы образцы поливинилтриметилсилана (I) и поливинилфенилдиметилсилана (II). Способы получения полимеров описаны ранее [2]. Изучали зависимости двойного лучепреломления Δn , возникающего в пленках исследованных полимеров, от приложенного растягивающего напряжения σ . Зависимости $\Delta n = f(\sigma)$ оказались линейными, что позволило охарактеризовать оптические свойства поли-

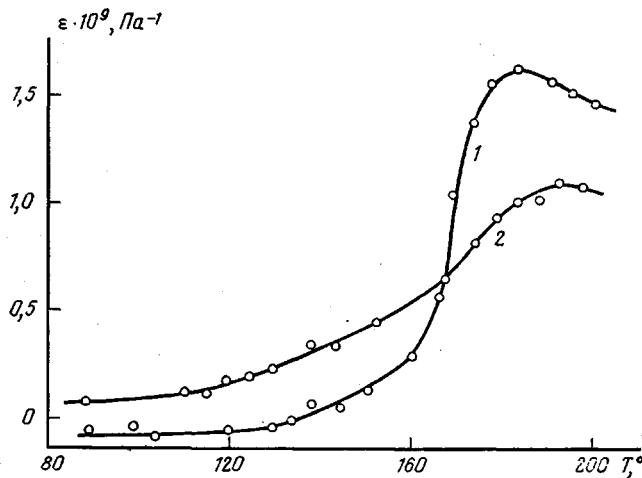


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ для полимеров I (1) и II (2)

меров при разных температурах коэффициентами фотоупругости ϵ . Из рис. 1, где представлены температурные зависимости ϵ , видно, что при комнатной температуре значение ϵ мало [3]. При нагревании полимера величина коэффициента фотоупругости резко изменяется. Этот переход соответствует температуре стеклования T_c исследованных полимеров, что подтверждается также изучением температурной зависимости механических свойств. На рис. 2 представлены температурные зависимости модуля сдвига G' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ полимера I, измеренные методом свободных затухающих колебаний. Видно, что температуры, при которых зависимости $G' = f(T)$ и $\epsilon = f(T)$ претерпевают резкое изменение, совпадают с температурой, при которой $\tan \delta$ принимает максимальное значение. Эта температура соответствует α -процессу релаксации [4] (или температуре стеклования T_c). При температурах, превышающих T_c , образцы находятся в высокоэластическом состоянии. Значения ϵ исследованных полимеров в высокоэластическом состоянии

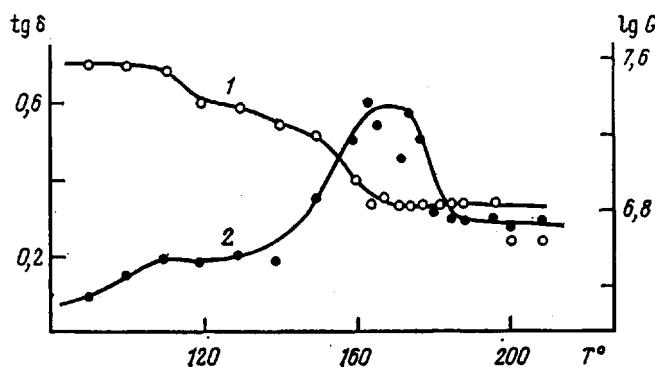


Рис. 2. Температурные зависимости $\lg G'$ (1) и $\tg \delta$ (2) для полимера II

вблизи T_c представлены ниже. Здесь представлены значения разностей главных поляризуемостей статистического сегмента ($\alpha_1 - \alpha_2$), вычисленные по формуле Куна – Трелоара [5, 6].

Полимер	I	II
T_c°	165	160
$\epsilon \cdot 10^9$, Па	1,5	1,0
$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{31}$, м ³	62	39

Сопоставим значения экспериментальных оптических анизотропий полимеров I и II с их химическими структурами (рис. 3). Видно, что их структуры отличаются наличием фенильного радикала в мономерном звене полимера II. Именно этот радикал в первом приближении и создает разницу в значениях оптических анизотропий этих полимеров. Известно,

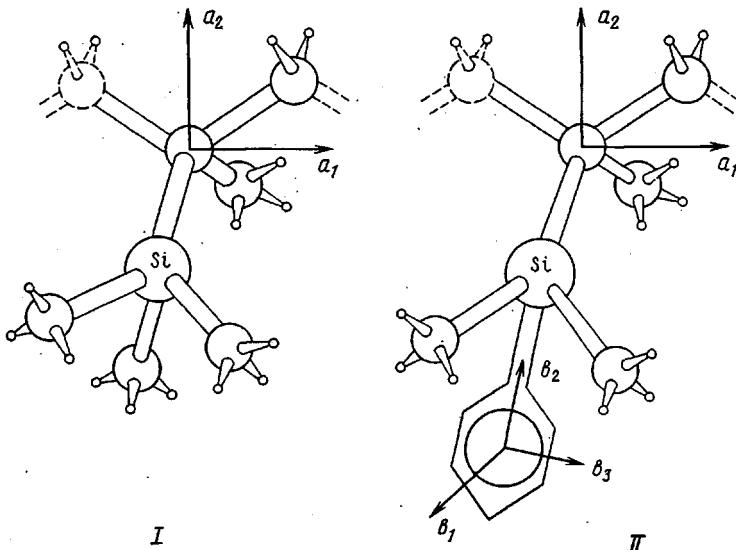


Рис. 3. Схемы расположения атомов в мономерном звене полимера I и II: a_1 , a_2 – поляризуемости мономерного звена вдоль и перпендикулярно цепи; b_1 , b_2 , b_3 – главные значения поляризуемости фенильного радикала. Маленькие кружочки – атомы водорода, большие – атомы углерода

что термодинамическая жесткость S (S – число мономерных единиц в статистическом сегменте) исследованных полимеров совпадает с жесткостью других карбоцепных полимеров [7]. Тогда разность эксперимен-

тальных оптических анизотропий полимеров II $(\alpha_1 - \alpha_2)_1$ и $(\alpha_1 - \alpha_2)_{11}$ определяется соотношением

$$\Delta a = \frac{1}{S} [(\alpha_1 - \alpha_2)_{11} - (\alpha_1 - \alpha_2)_1] = -3 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3 \quad (1)$$

Эта величина связана с разностью главных поляризуемостей фенильного радикала $(b_1 - b_2)$ следующим соотношением [1]:

$$\Delta a = \frac{1}{2} (b_1 - b_2) (1 - \overline{\cos^2 \phi}), \quad (2)$$

где ϕ — угол между нормалью к плоскости бензольного кольца и направлением основной цепи (ось a_1).

Подставляя в уравнение (2) величину $(b_1 - b_2) = 60 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ [8] и экспериментальное значение $\Delta a = -3 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ (формула (1)), получаем

$$\overline{\cos^2 \phi} = 0,37 (\bar{\phi} = 53^\circ)$$

Этот результат является неожиданным. Фенильный радикал в молекуле полимера II удален значительно дальше от основной цепи по сравнению, например, с молекулой ПС. Можно было бы ожидать, что величина $\cos^2 \phi$ будет стремиться к значению $\cos^2 \phi = 0,5$, соответствующему свободному вращению [1].

Полученный результат можно понять в предположении, что фенильный радикал в молекуле полимера II ориентируется осью максимальной поляризуемости преимущественно вдоль направления основной транс-цепи.

Аналогичный вывод следует из сравнения структур и оптических свойств поли-*трет*-бутилметакрилата (III) и полифенилметакрилата (IV), характеризующихся следующими значениями разностей главных поляризуемостей мономерных единиц [1]:

$$\Delta a_{\text{III}} = +0,3 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3 \text{ и } \Delta a_{\text{IV}} = -1,5 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$$

соответственно. Использование метода полимераналогичных структур приводит к выводу, что разность $\Delta a = \Delta a_{\text{IV}} - \Delta a_{\text{III}}$ обусловлена вкладом фенильного радикала в оптическую анизотропию мономерного звена молекулы IV. Формула (2) позволяет определить величину $\overline{\cos^2 \phi} = 0,34$ ($\bar{\phi} = 54^\circ$), что также свидетельствует об ориентации фенильного радикала в молекуле IV осью наибольшей поляризуемости преимущественно параллельно оси основной транс-цепи.

Следует отметить, что аналогичный эффект наблюдается при измерении анизотропии полимеров методом двойного лучепреломления в потоке их растворов. Известно, что величина оптической анизотропии полимера, измеренная в ароматических растворителях (оптически анизотропных), оказывается большей по сравнению с величиной, измеренной в оптически изотропных растворителях [9]. Этот эффект, как известно, объясняется ориентацией молекул растворителя осью наибольшей поляризуемости параллельно основной транс-цепи исследуемого полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 719 с.
2. Наметкин Н. С., Хотимский В. С., Семенов О. Б., Туманова И. А., Дургарьян С. Г., Яновский Ю. Г. Докл. АН ССР, 1978, т. 239, № 4, с. 886.
3. Грищенко А. Е., Битовская М. Г., Цветков В. Н., Воробьева Е. П., Сапрыкина Н. Н., Мезенцева Л. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 6, с. 1280.
4. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, 288 с.
5. Kuhn W., Grun F. Kolloid-Z., 1942, B. 101, № 3, S. 248.

6. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 240 с.
7. Наметкин Н. С., Семенов О. Б., Дургарьян С. Г., Сказка В. С., Филиппова В. Г.,
Николаев В. Я. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 973.
8. Denbigh K. G. Trans. Faraday Soc., 1940, v. 36, № 9, p. 936.
9. Фрисман Э. В., Дадиванян А. К. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 8, с. 1359.
Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР
- Поступила в редакцию
15.IV.1982

УДК 541.64 : 539.26

РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

*Разумова Л. Л., Шаталова О. В., Шашкин Д. П.,
Заиков Г. Е.*

Из поливинилового спирта (ПВС) получают изделия, весьма различающиеся по своему взаимодействию с водой, от быстро и полно растворимых до практически нерастворимых, ПВС обладает таким диапазоном свойств набухания и растворимости вследствие особенностей химического строения и легкости варьирования его структуры путем химических или физических воздействий [1, 2]. Изучение изменений в структуре ПВС при его увлажнении представляет определенный интерес.

Реальные образцы ПВС содержат в различных соотношениях структурные компоненты [3]: кристаллическую [4], квазикристаллическую (плотная упаковка параллельных одиночных цепей ПВС с произвольным азимутальным поворотом каждой цепи относительно соседней [5]) и аморфную. Ранее на основании рентгенодифракционного исследования для образцов с преимущественно квазикристаллической структурой было установлено [6], что в пленках ПВС, набухающих в воде, происходят одновременно два процесса: раздвижение полимерных цепей внедряющимися между ними молекулами воды (с увеличением и дисперсией межцепенных расстояний) и переход к трехмерной кристаллической структуре в той части полимера, где молекулярные цепи не раздвинуты водой (дополнительная кристаллизация). В данной работе развитие этого процесса изучено в зависимости от содержания в образцах воды.

Исследования проводили на пленках ПВС¹ толщиной 0,1–0,2 мм, полученных из 10%-ных водных растворов ПВС (Ереванского завода «Поливинил acetат» марки 7/2 с М-68 000 и содержанием ацетатных групп 2,1%). По данным рентгеновской дифракции, этот образец имеет преимущественно квазикристаллическую структуру.

Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре «ДРОН-3.0» на Cu K_α-излучении в интервале углов 2θ от 10 до 30°. Сохранение заданной влажности в исследуемой пленке обеспечивали, прикрывая образец ненамокающей защитной пленкой. Экспериментальная процедура была такова: взвешиванием на аналитических весах определяли вес сухого образца пленки ПВС, затем вес объектодержателя с образцом и с защитной пленкой; получали дифрактограмму образца – сухая пленка ПВС+защитная пленка. Сняв образец с объектодержателя, погружали его в дистиллированную воду комнатной температуры на несколько секунд, фильтровальной бумагой удаляли воду с поверхности образца, помещали его на объектодержатель, прикрывали той же защитной пленкой и снова взвешивали. По результатам взвешивания определяли процентное содержание воды во влажном образце. Исследовали интервал увлажнений от нескольких процентов до ~70%. Дифрактограмму влажной пленки ПВС получали через 5–10 мин после смачивания, т. е. после установления в пленке равновесной для данного содержания воды структуры (в ра-

¹ Авторы благодарят Л. В. Быкову (Московский технологический институт мясной и молочной промышленности) за изготовление пленок.