

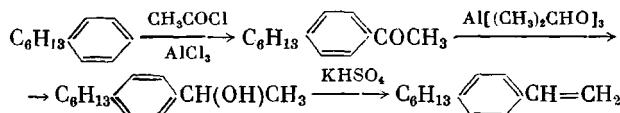
ЖЕСТКОСТЬ И КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИ-*n*-ГЕКСИЛСТИРОЛА

*Эскин В. Е., Андреев Д. Н., Барановская И. А.,
Дьяконова Н. В., Магарик С. Я., Соловская Н. А.,
Филиппов А. П.*

Изучение конформационных особенностей макромолекул полиалкилстиролов представляет несомненный интерес, так как в их гребнеобразной структуре сочетаются цепи ПС и ПЭ. Однако в отличие от полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов конформации полимеров алкилстиролов, в частности *пара*-изомеров, практически не исследованы, за исключением поли-*n*-метилстирола [1, 2]. Влияние длины бокового радикала и его размеров на свойства полиалкилстиролов прослежены только для температуры стеклования [3, 4].

В настоящей работе методами молекулярной оптики и гидродинамики изучены жесткость и конформация цепей поли-*n*-гексилстирола (ПГС) в растворе.

Мономер 4-*n*-гексилстирол был синтезирован на основе *n*-гексилбензола [5]



и обладал следующими константами: температура кипения 393 К при давлении 2,67 мм, плотность 878,9 кг/м³ при 298 К, показатель преломления 1,5152 при 298 К.

В дальнейшем использовали мономеры с чистотой по ГЖХ (99,5–99,8) %. Полимеризацию проводили в массе в среде гелия при 343 К с использованием 0,2 вес. % перекиси бензоила. Полученный полимер был очищен от мономера многократным переосаждением из бензольного раствора в метанол. Строение мономера и полимера было подтверждено ИК-спектрами и элементным анализом.

Фракционирование выполнено дробным осаждением в системе бензол – этанол при 294 К.

Рассеяние света растворами ПГС измеряли на фотогониодиффузометре «Sofica» при $\lambda=5,46 \cdot 10^{-7}$ м, прибор калибровали по рассеянию бензола. Значения M_w находили по обычной процедуре [6]. Значения инкремента показателя преломления dn/dc растворов ПГС определяли на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой и на интерферометре Релея ИРП-2; значения показателя преломления мономера n и растворителя n_0 – на рефрактометре ИРФ-23. Динамическое двойное лучепреломление Δn измеряли в динамооптиметре с внутренним ротором длиной 30 и шириной зазора 1,73 мм. Измерения выполнены на стандартной установке [6]. Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Оствальда со временем течения растворителей не менее 45 с.

Для определения θ -условий подбирали растворитель и варьировали температуру опыта так, чтобы второй вириальный коэффициент A_2 равнялся нулю, т. е. экспериментальная зависимость величины cH/I_{90} (H – оптическая постоянная, I_{90} – избыточная интенсивность рассеяния для угла 90°) от концентрации c выражалась прямой линией, параллельной оси абсцисс. Эти условия осуществлялись в метилэтилкетоне (МЭК) при 303 К для всех фракций (рис. 1).

Поскольку асимметрия рассеяния отсутствовала даже для высокомолекулярных фракций, значения M_w (табл. 1) определяли по ординатам рис. 1. Величина dn/dc ПГС в МЭК составляет $1,56 \cdot 10^{-4}$ м³/кг для всех фракций. В табл. 1 приведены значения характеристической вязкости $[\eta]$ в трех растворителях: МЭК при 303 К, хлорбензоле и бромоформе при 295 К, а также константы Хаггинса k' .

На рис. 2 представлена зависимость величины ДЛП Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$ (η – вязкость раствора концентрации c , g – градиент

скорости потока) для растворов одной из фракций. В широком интервале концентраций и градиентов скорости все точки группируются около двух прямых, относящихся к двум использованным растворителям. По наклонам этих прямых определили отношения характеристических величин двойного лучепреломления $[n]$ и вязкости $[\eta]$: $[n]/[\eta] = \Delta n/g(\eta - \eta_0)$. Аналогичные измерения, выполненные для остальных фракций, дали значения $[n]/[\eta]$, помещенные в табл. 1.

Полученные экспериментальные данные позволяют дать ответ на три вопроса: приводит ли наличие боковых алкильных цепей к изменению жесткости макромолекулы (основной ее цепи) по сравнению с ПС, вызывает ли сочетание разнородных компонентов изменение жесткости макромолекул при изменении природы растворителя и какова конформация боковых цепей.

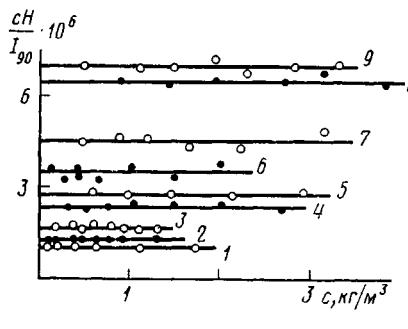


Рис. 1

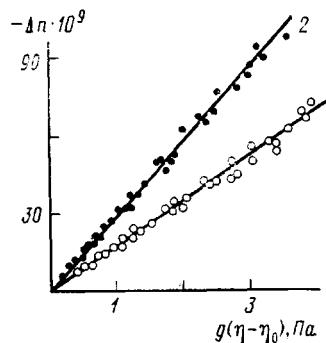


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины cH/I_{90} растворов ПГС в МЭК при 303 К от концентрации c . Номера у прямых соответствуют фракциям табл. 1 в порядке убывания M_w

Рис. 2. Зависимость динамического двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$ для растворов фракции ПГС с $M_w = 9,0 \cdot 10^5$ в бромоформе (1) и хлорбензоле (2)

Ответы на два первых вопроса можно получить из рис. 3 и 4. На рис. 3 в логарифмическом масштабе показана зависимость $[\eta]$ от M_w , из которой получены следующие уравнения:

$$[\eta] = 4,60 \cdot 10^{-5} M_w^{0,50} \text{ в МЭК при } 303 \text{ К}$$

$$[\eta] = 1,23 \cdot 10^{-5} M_w^{0,64} \text{ в бромоформе при } 295 \text{ К}$$

$$[\eta] = 1,00 \cdot 10^{-5} M_w^{0,69} \text{ в хлорбензоле при } 295 \text{ К}$$

Показатели степени в этих формулах, а также значения k' (табл. 1) указывают на улучшение термодинамического качества растворителя в ряду МЭК – бромоформ – хлорбензол.

На рис. 4 выполнено построение Штокмайера – Фиксмана [7], что позволило исключить объемные эффекты и определить невозмущенные размеры макромолекул в каждом из растворителей. Значения K_θ (пересечения прямых с осью ординат) приведены в табл. 2. По этим значениям (принимая во всех трех случаях в качестве предельно вытянутой конформации мономерного звена плоскую *транс*-цепь длиной $l = 2,52 \cdot 10^{-10} \text{ м}$) вычислили длину статистического сегмента A по формуле

$$A = (K_\theta/\Phi)^{1/2} M_0/l, \quad (1)$$

где постоянная Флори $\Phi = 2,51 \cdot 10^{26}$ [8], а $M_0 = 188$ – ММ мономерного звена.

Таблица 1

ММ, характеристическая вязкость и динамическое двойное лучепреломление
фракций поли-*n*-гексилстиrola

$M_w \cdot 10^{-7}$	$[\eta] \cdot 10^3$	h'	$[\eta] \cdot 10^3$	h'	$-\frac{[\eta]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	$\frac{[\eta]}{[\eta]} f \cdot 10^{10}$	$-\frac{[\eta]}{[\eta]} e \cdot 10^{10}$	$[\eta] \cdot 10^3$ $\text{M}^3/\text{гр}$	h'	$-\frac{[\eta]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$, Па^{-1}
	МЭК					Бромоформ				
330 *	—	—	42	0,57	204	64	268	—	—	—
900	45	0,50	79	0,32	178	90	268	133	0,28	289
715	38	0,49	69	0,30	191	81	272	109	0,37	276
600	34	0,69	59	0,40	172	79	251	98	0,30	277
430	30	0,66	48	0,47	176	70	246	78	0,33	271
360	27,5	0,69	43,3	0,43	180	66	246	68	0,41	297
290	24,0	0,78	38,5	0,43	193	59	252	59	0,37	279
230	20,5	0,90	32,5	0,56	200	56	256	50	0,36	295
155	18,5	0,60	27,0	0,52	220	45	265	38	0,55	—
140	18,5	0,68	25,5	0,53	215	43	258	37	0,34	270

* Нефракционированный образец.

Таблица 2

Равновесная жесткость и оптическая анизотропия макромолекул
поли-*n*-гексилстиrola и ПС

Полимер	Растворитель	$K_\theta \cdot 10^3$	$A \cdot 10^{10}$, м	$-\frac{[\eta]}{[\eta]} e \cdot 10^{10}$, Па^{-1}	$-(\Delta a) \cdot 10^{31}$, м ³	$-(\Delta a) \cdot 10^{31}$, м ³
ПГС	МЭК	4,6	24,4	—	—	—
	Бромоформ	5,6	27,6	258	290	26,5
	Хлорбензол	7,0	31,4	282	337	27,0
ПС	θ- и хорошие растворители	8,0	20,0	131	145	18,3

Полученные значения A сопоставили с величинами, относящимися к ПС. Поскольку наши результаты для размеров клубков получены из характеристической вязкости, мы проанализировали сводные данные, опубликованные в работе [9], где приведены 30 значений, полученных для ПС непосредственными измерениями в θ-условиях. Все растворители дали величину $K_\theta = 8,1 \cdot 10^{-5}$. Далее были построены зависимости Штокмайера — Фиксмана по результатам измерений вязкости ПС в бензole и МЭК, приведенным в работах [10, 11], цитируемых в работе [9] как наиболее достоверные. Эти построения дали величины $K_\theta = (7,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-5})$ и $(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ соответственно. Следовательно, во всех растворителях жесткость ПС одинакова и, согласно формуле (1), характеризуется величиной $A = 20,0 \cdot 10^{-10}$ м. Практически такая же величина $A = 18,0 \cdot 10^{-10}$ м найдена по вязкости ПС в бромоформе [12].

Таким образом, наличие боковых алкильных цепей в ПГС приводит к некоторому увеличению жесткости его макромолекул по сравнению с ПС. Вместе с тем в отличие от ПС величина жесткости ПГС заметно зависит от выбора растворителя. Обязательно ли улучшение термодинамического качества растворителя приводит к увеличению жесткости макромолекул ПГС (как это обнаружено в проведенных опытах), могут показать лишь дополнительные исследования. Во всяком случае дифильность компонентов, составляющих основную и боковую цепи ПГС, несомненно, приводит к влиянию растворителя на равновесную жесткость основной цепи.

Конформацию (жесткость) боковых цепей оценили по результатам измерений динамического двойного лучепреломления. Отношение характеристических величин двойного лучепреломления и вязкости складывается из соответствующих значений эффектов собственной анизотропии и макроформы [6]

$$[n]/[\eta] = [n]_e/[\eta] + [n]_f/[\eta]$$

$$[n]_e/[\eta] = 4\pi(n_0^2 + 2)^2(\Delta\alpha)/(45kTn_0) \quad (2)$$

$$[n]_f/[\eta] = 0,49 \cdot 10^{26}(n_0^2 + 2)^2(dn/dc)^2M/(\pi N_A RT n_0 [\eta]) \quad (3)$$

В этих формулах T – температура, k – постоянная Больцмана, R – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро, $\Delta\alpha$ – оптическая анизотропия статистического сегмента макромолекулы. Эффектом микроформы для гибкоцепных полимеров можно пренебречь [6].

Для определения собственной анизотропии в качестве растворителя, в котором не проявляется эффект формы, использовали хлорбензол, так как для системы ПГС – хлорбензол величина (dn/dc) в пределах погрешности

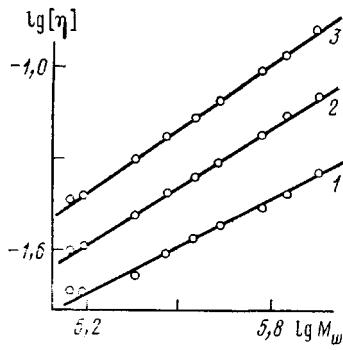


Рис. 3

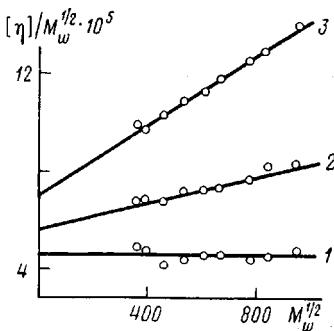


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $lg[\eta]$ от $lg M_w$ для растворов ПГС в МЭК при 303 К (1), в бромоформе при 295 К (2) и хлорбензole при 295 К (3)

Рис. 4. Построение Штокмайера – Фиксмана для растворов ПГС. Обозначения как на рис. 3

опыта равна нулю. Для ПС аналогичную ситуацию наблюдали в бромоформе. Поскольку наша интерпретация экспериментальных результатов основана на сравнении данных для ПГС и ПС, двойное лучепреломление для ПГС было измерено также и в бромоформе, а эффект формы в этом растворителе был оценен по уравнению (3) с использованием найденной для ПГС в бромоформе величины $dn/dc = 0,76 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$.

По значениям $[n]_e/[\eta]$ из формулы (2) определили величины $\Delta\alpha$ и далее значения оптической анизотропии мономерного звена $\Delta\alpha$

$$\Delta\alpha = l\Delta\alpha/A$$

Оптическая анизотропия мономерного звена полимера тензорно складывается из соответствующих величин, характеризующих его основную и боковую цепи. В качестве последней для ПГС рассматривали алкильный радикал C_6H_{13} , направленный своим первым элементом перпендикулярно к основной (полистирольной) цепи. В этом случае вклад боковой цепи в суммарную оптическую анизотропию мономерного звена $\Delta\alpha_b = (-1/2)(\Delta\beta)$, где $\Delta\beta$ – оптическая анизотропия боковой цепи, вычисленная в осях ее первого элемента [13]. Вычислим ее для двух крайних случаев.

1. Боковая цепь имеет свернутую конформацию, образованную в результате свободного вращения шести С–С звеньев при сохранении тетра-

эдрического валентного угла ϕ . Каждое звено характеризуется оптической анизотропией $\Delta\gamma$, определяемой поляризуемостями C–C- и C–H-связей. В таком случае величина $\Delta\beta$ определяется с помощью формулы [14]

$$\Delta\beta = (\Delta\gamma) (1 - (0,5(3 \cos^2 \phi - 1))^6) / (1 - 0,5(3 \cos^2 \phi - 1))$$

Значение $\Delta\gamma = 12,7 \cdot 10^{-31}$ м³ получено с учетом тетраэдрических углов между связями и величин поляризуемости связей, приведенных в работе [15]. Из этой формулы получили $\Delta\beta = 9,5 \cdot 10^{-31}$ м³.

2. Боковой алкильный радикал имеет конформацию палочки, образованную предельно вытянутой (без изменения валентных углов) плоской транс-цепью. Для такой конформации величина $\Delta\beta = 25,4 \cdot 10^{-31}$ м³.

Таким образом, дополнительная по отношению к ПС оптическая анизотропия мономерного звена ПГС должна быть равной $\Delta a_b = -4,7 \cdot 10^{-31}$ м³ для конформации со свободным вращением звеньев и $\Delta a_b = -12,7 \cdot 10^{-31}$ м³ для палочкообразной конформации боковой цепи.

Экспериментально найденная величина $\Delta a_b = -8,5 \cdot 10^{-31}$ м³, которая сле-дует из разности оптической анизотропии мономерного звена Δa ПГС и ПС, лежит внутри этого интервала. Это означает, что уже три этильных звена, фиксированные одним концом на макромолекуле ПС, имеют изогнутую (а не прямолинейную) конформацию. В связи с этим уместно напом-нить, что статистический сегмент макромолекулы линейного ПЭ содержит пять мономерных звеньев ($A = 12 \cdot 10^{-10}$ м), как это нетрудно подсчитать из данных по вязкости в θ -условиях [8] с применением формулы (1). Следо-вателю, жесткость боковых радикалов в ПГС близка к жесткости макро-молекул линейного ПЭ. Возможно, наличие некоторой степени свернутости боковых цепей в ПГС обусловлено присоединением их к цепи через массив-ный фенильный цикл. Иная ситуация, по-видимому, в ряду полиалкилме-такрилатов [16] и полиалкилакрилатов [17].

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Бойцова Н. Н. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 8, с. 1263.
2. Tanaka G., Imai S., Yamakawa H. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, № 5, p. 2639.
3. Overberger C. G., Frazier C., Mandelman J., Smith H. F. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 14, p. 3326.
4. Malhotra S. L., Lessard P., Blanchard L. P. J. Macromolec. Sci. Chem., 1981, v. 15, № 1, p. 121; № 2, p. 301.
5. Колесников Г. С. Синтез винильных производных ароматических и гетероцикли-ческих соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
7. Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, № 1, p. 137.
8. Zimm B. H., Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 592.
9. Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.: Wiley Intersci. Publ., 1975.
10. Meyerhoff G. Z. phys. Chem. (BRD), 1955, B. 4, № 4, S. 335.
11. Bianchi U., Magnasco V., Rossi C. Chimica e industria, 1958, v. 40, № 4, p. 263.
12. Сказка В. С., Магарик С. Я., Павлов Г. М., Роут Х., Тарасова Г. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 157.
13. Цветков В. Н., Магарик С. Я., Кленин С. И., Эскин В. Е. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 1, с. 3.
14. Цветков В. Н. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 6, с. 894.
15. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977.
16. Цветков В. Н., Харди Д., Штеникова И. Н., Корнеева Е. В., Пирогова Г. Ф., Ниг-раи К. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 2, с. 349.
17. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Корнеева Е. В., Лавренко П. Н. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 4, с. 895.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
4.VII.1983