

УДК 541.64:535.3

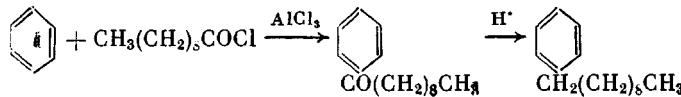
ОПТИЧЕСКИЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-ДЕЦИЛСТИРОЛА

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

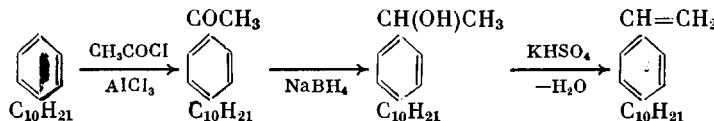
Рассмотрено влияние длины боковой алифатической цепи полиалкилстиролов на их взаимодействие с растворителями. Вследствие дифильности жесткость основной цепи полидецилстирола в хорошем растворителе в 1,3 раза больше, чем в θ -растворителе. Оценка поперечных размеров макромолекул, их оптической анизотропии, а также расщепление полосы 820 см^{-1} в ИК-спектрах поли-*n*-децилстирола и его мономера указывают на малую жесткость боковых цепей.

Гребнеобразные макромолекулы, боковые радикалы которых имеют цепочечное строение, привлекают в последние годы большое внимание исследователей. Растворы макромолекул одного из таких полимеров — поли-*n*-децилстирола (ПДС) — изучены в настоящей работе. При этом существенным является химическое различие его основной и боковой цепей.

Исходный 4-*n*-децилбензол получали по следующей схеме:



4-*n*-децилстирол синтезировали по реакциям



Его характеризуют следующие константы: $T_{\text{кип}} = 417$ К/1,3 ГПа; $\rho_{25} = 873,9$ кг/м³; $n_D^{25} = 1,5049$. Для исследования использовали мономер с чистотой 99,8% (ГЖХ). Полимеризацию проводили в массе в среде геля с 0,2 вес. % ПБ при 343 К в течение 40 ч. Полимер очищали от мономера многократным переосаждением из раствора в бензоле в этанол. Дробным осаждением в системе бензол — этанол при 295 К полимер разделяли на фракции.

Светорассеяние измеряли на фотогениодиффузометре «Sofica», калиброванном по бензолу ($R_{ve} = 2,32 \cdot 10^{-3}$ м⁻¹) при $\lambda = 546$ нм. Интервал концентраций при измерении светорассеяния составлял 1,2—4,8 кг/м³. Растворы и растворитель перед измерениями обессыпливали центрифугированием в течение 1 ч при 15 000 G. Интенсивность рассеяния регистрировали для угла 90° (угловая зависимость интенсивности рассеянного света отсутствует для всех исследованных фракций) с последующей экстраполяцией к нулевой концентрации. Инкремент показателя преломления dn/dc измеряли на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой, определяя значение разности между показателем преломления ряда концентраций раствора и растворителя. Значение инкремента показателя преломления равно $dn/dc = 1,40 \cdot 10^{-4}$ м³/кг.

Измерения динамического двойного лучепреломления Δt выполнены на стандартной установке [1] в динамооптиметре с внутренним ротором длиной $3 \cdot 10^{-2}$ м.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Оствальда со временем течения растворителя не менее 45 с.

ИК-спектры получали на спектрофотометре «Specord 75-IR». Для мономеров они сняты в тонком слое между пластинами КВг, а для ПДС — в пленках на пластинках КВг.

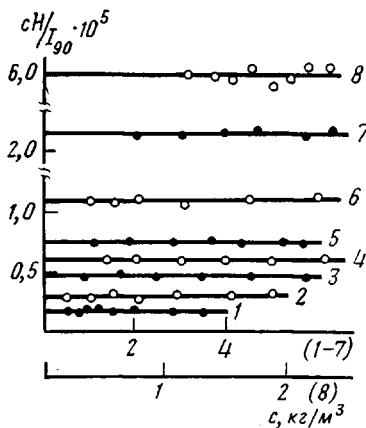


Рис. 1

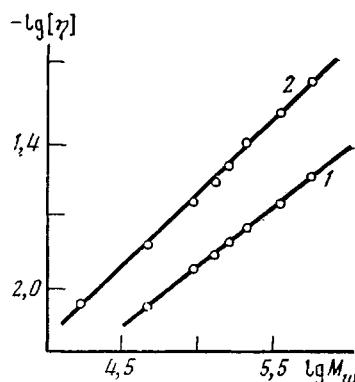


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость обратной интенсивности рассеяния cH/I_{90} растворов ПДС в смеси БЭК : МЭК = 1 : 1,24 при 294 К от концентрации. Номера прямых соответствуют номерам фракций

Рис. 2. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$ для растворов ПДС. Здесь и на рис. 3 БЭК : МЭК = 1 : 1,24 при 294 К (1) и в хлорбензоле при 294 К (2)

Особенности химического строения ПДС определяют специфику взаимодействия растворителя с этим полимером, более половины массы которого сосредоточена в боковых цепях. Рассмотрим в связи с этим экспериментальные данные о зависимости растворимости полиалкилстиролов от длины боковой цепи. О растворимости полимеров судили по величине второго вироального коэффициента A_2 и по показателю степени в уравнении Марка — Куна.

Все изученные полиалкилстиролы (ПС, полиэтилстирол (ПЭС), полигексилстирол (ПГС) и ПДС хорошо растворяются в циклосодержащих растворителях — бензole, толуоле, хлорбензоле, декалине. Растворимость в кетонах зависит от длины боковых цепей: чем они длиннее у полимера, тем более высокий гомолог кетона следует использовать в качестве растворителя. Соответственно растворяющая способность определенного кетона ухудшается с удлинением алкильной цепи полиалкилстирола. Так, понижением температуры до 203 К не удалось добиться осаждения ПС из раствора в МЭК, тогда как для ПЭС это можно осуществить при температурах ниже 288 К. Для полигексилстирола МЭК является θ-растворителем при 303 К, а ПДС не растворяется в МЭК вплоть до температуры кипения 328 К. Поэтому в качестве растворителя использовали бутилэтилкетон (БЭК), в котором ПДС растворяется по крайней мере при температуре выше 273 К. При 294 К для фракции $M_w=80 \cdot 10^3$ получено сравнительно большое значение $A_2=5 \cdot 10^{-4}$. Для достижения θ-условий при удобной для эксперимента температуре в БЭК в качестве осадителя добавляли ацетон или МЭК. Были найдены следующие θ-смеси при 294 К: БЭК : ацетон = 1 : 0,29 и БЭК : МЭК = 1 : 1,24.

Значительная дифильность ПДС проявляется не только в специфике растворимости, но и в различии скелетной жесткости этого полимера в разных растворителях. По измеренным (рис. 1) величинам M_w и $[\eta]$ на рис. 2 выполнено построение $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$, из которого следуют уравнения

$$[\eta] = 3,92 \cdot 10^{-5} M_w^{0,50} \quad (\text{в смеси БЭК: МЭК = 1 : 1,24 при 294 К})$$

$$[\eta] = 2,30 \cdot 10^{-5} M_w^{0,61} \quad (\text{в хлорбензоле при 294 К})$$

Построение по методу Штокмайера — Фиксмана [2] выполнено на рис. 3. В θ-смеси это прямая, параллельная оси абсцисс, которая дает значение $K_b=3,9 \cdot 10^{-5}$ и длину статистического сегмента $A=2,8$ нм. В хорошем растворителе (хлорбензоле) исключение влияния дальнодействия с помощью экстраполяции к $M \rightarrow 0$, дало значение $K_b=6,1 \cdot 10^{-5}$ и $A=3,8$ нм.

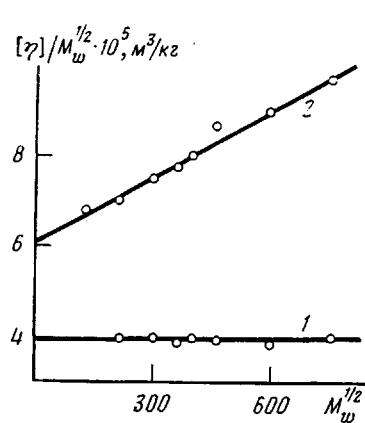


Рис. 3. Построение Штокмайера – Фиксмана для растворов ПДС

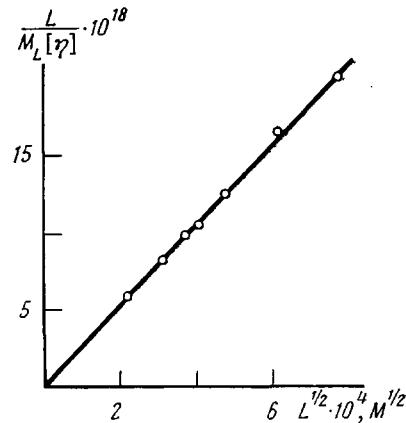


Рис. 4. Построение Хирста для растворов ПДС в θ -смеси

Таким образом, длина сегмента Куна (жесткость макромолекул ПДС) в хлорбензоле в $4/3$ раз больше, чем в θ -растворителе. Следует напомнить, что для ПС во всех растворителях (кроме спиртов) невозмущенные размеры как в θ -условиях, так и в хороших растворителях одинаковы и приводят к величине $A=2,0$ нм.

Зависимость $[\eta]$ от M_w фракций можно также интерпретировать на основе теории, описывающей поведение червеобразной цепи. Последняя характеризуется контурной длиной L , толщиной d и жесткостью, мерой которой является персистентная длина a . В теории Хирста и Штокмайера [3] модель червеобразной цепи состоит из соприкасающихся бусинок, диаметром d . В отсутствие объемных эффектов в области $L \gg A$ (в этом случае $a=A/2$) получено уравнение [4]

$$L/M_L[\eta] = \frac{1}{2,2 \cdot 10^{26}} \left[L^{1/2}/A^{3/2} + (0,926/A) \left(\ln \frac{A}{d} - 1,431 \right) \right], \quad (1)$$

где M_L – молекулярная масса, приходящаяся на единицу длины основной цепи.

Это уравнение обычно применяли для полимеров с повышенной скелетной жесткостью. На самом же деле теория [4], как и аналогичная теория седиментации [3], имеет дело не с величинами A , а с относительными величинами A/d . При этом наклон прямой $L/M_L[\eta]$ от $L^{1/2}$, определяющий величину A , вообще не зависит от отношения A/d . Это приводит также к совпадению первых членов формулы (1) и аналогичной формулы, полученной Куном с сотрудниками на основе опытов с проволочными моделями [5]. От отношения A/d зависит лишь второй член в квадратных скобках выражения (1), отражающий возрастание гидродинамической протекаемости макромолекул с увеличением их жесткости. Анализируя вывод уравнения (1), можно убедиться, что опущенные в конечном результате слагаемые вносят дополнительный по сравнению с формулой (1) вклад всего в несколько процентов уже при $A=d$. Отсюда следует вывод о применимости этого уравнения (а также аналогичного ему для седиментации [3]) к макромолекулам с жесткостью $A \geq 2$ нм. Поскольку построение уравнения (1) должно выполняться по экспериментальным данным, полученным в θ -условиях, не следует ожидать новых результатов в оценке A по сравнению с величиной A , найденной из рис. 3 (прямая 1). Однако выражение (1) содержит и дополнительную информацию: оценку диаметра d червеобразной цепи, моделирующей макромолекулу. Построение, выполненное на рис. 4, дало значения $A=2,8$ нм и $d=0,7$ нм.

Сравнение последнего числа с оценкой толщины макромолекул ПС $d=0,5$ нм, выполненной тем же методом [6], свидетельствует в пользу свернутой конформации (малой жесткости) боковых цепей.

Другая оценка жесткости боковых цепей основана на предложенном Цветковым [7] сравнении оптической анизотропии гребнеобразных полимеров с оптической анизотропией их основной и боковой цепей. Оптическая анизотропия статистического сегмента макромолекулы $\Delta\alpha$ тензорно складывается из величин, относящихся к компонентам $(\Delta\alpha)_0$ и Δb

$$\Delta\alpha = (\Delta\alpha)_0 - \frac{A}{2\lambda} \Delta b \quad (2)$$

При этом величина Δb есть анизотропия боковой цепи относительно оси, совпадающей с направлением ее начального отрезка. Она равна [8]

$$\Delta b = \frac{A_b \beta}{6} (1 - e^{-3m\lambda/A_b}) \quad (3)$$

В этих формулах $\lambda=0,252$ нм — проекция двух связей С—С на ось симметрии предельно вытянутой конформации, величина одинаковая для основной и боковой цепей ПДС, A/λ — число мономерных единиц в статистическом сегменте основной цепи, равное числу боковых цепей, присоединенных к нему, m — число связей С—С в боковой цепи, A_b — мера жесткости ее, β — ее оптическая анизотропия, приходящаяся на единицу длины.

Значение $\beta=3,77 \cdot 10^{-21}$ м² рассчитывали по величинам поляризуемостей связей С—С и С—Н, приведенных в работе [9] с учетом тетраэдрических углов между связями. В предположении, что боковая цепь имеет такую же жесткость, как и макромолекулы линейного ПЭ, т. е. $K_e=-3,1 \cdot 10^{-5}$ и $A=1,28$ нм, по формуле (3) построена зависимость (Δb) от m (рис. 5, кривая 1). Прямая 2 относится к конформации, образованной предельно вытянутой без изменения валентных углов плоской трансцепью.

Экспериментальные значения Δb (точки на рис. 5) получены в результате измерений динамического двойного лучепреломления фракций ПГС и ПДС в хлорбензole. Для последней системы инкремент показателя преломления $dn/dc=0,26 \cdot 10^{-4}$ м³/кг, т. е. показатели преломления полимера n и растворителя n_0 очень близки. Поэтому эффектами макро- и микроформы [1] можно пренебречь и по характеристическим значениям ДЛП [n] и вязкости [η] определить $\Delta\alpha$ по формуле

$$\Delta\alpha = \frac{45kTn_0}{4\pi(n_0^2 + 2)^2} \frac{[n]}{[\eta]}, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура.

На рис. 6 приведена концентрационная зависимость экспериментальных значений $\Delta n/\Delta\tau=\Delta n/g(\eta-\eta_0)$ для фракций ПДС (здесь g — градиент скорости потока, η ; η_0 — вязкость раствора и растворителя). Отметим, что фракция наименьшей M_w не дает заниженного значения $\Delta n/\Delta\tau$, т. е. все исследованные фракции лежат в области гауссового поведения макромолекул. При средней величине $[n]/[\eta]=\left(\frac{\Delta n}{\Delta\tau}\right)_{c \rightarrow 0}=-360 \cdot 10^{-10}$ Па⁻¹ $\Delta\alpha=-430 \cdot 10^{-31}$ м³. Отсюда, согласно формуле (2), $\Delta b=20 \cdot 10^{-31}$ м³. Это значение, а также значение Δb , равное $17 \cdot 10^{-31}$ м³ для ПГС [10], как видно из рис. 5, указывают на тенденцию к насыщению при $m \geq 10$, что не согласуется с представлением о палочкообразной форме боковых цепей.

Наконец, третьим аргументом малой жесткости боковых цепей ПДС может служить сравнение ИК-спектров полиметилстиrola (ПМС) и ПДС и их мономеров. На рис. 7 приведены ИК-спектры в области поглощения, связанного с неплоскими деформационными колебаниями связей С—Н *пара*-дизамещенного бензольного кольца. Известно [11], что в ряде случаев колебания в таком кольце описываются как колебания системы,

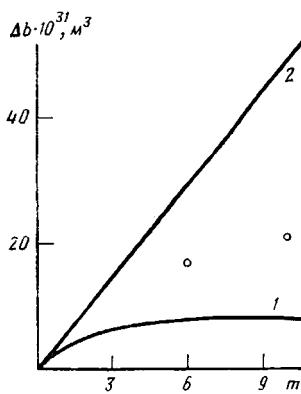


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость оптической анизотропии боковой цепи от числа углеродных атомов в ней по теории для персистентной (1) и палочкообразной модели (2). Точки — эксперимент для ПГС и ПДС

Рис. 6. Концентрационная зависимость приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/\Delta t$. Номера точек соответствуют номерам фракций

Рис. 7. ИК-спектры: *a* — метилстирола (1) и децилстирола (2); *b* — ПМС (1) и ПДС (2)

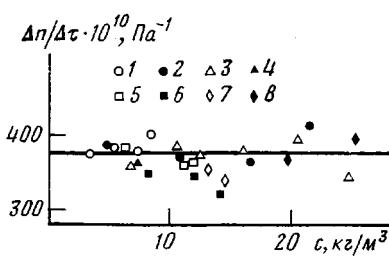


Рис. 6

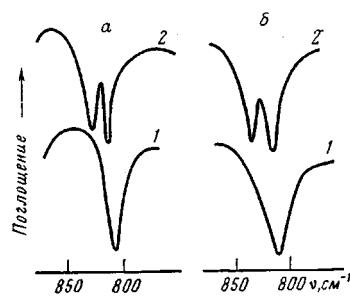


Рис. 7

обладающей центром симметрии. При этом в ИК спектре присутствует полоса только одного из двух возможных неплоских деформационных колебаний С—Н, например полоса 820 см⁻¹ в метилстироле и ПМС. Появление в спектре децилстирола и ПДС второй полосы 840 см⁻¹, относящейся к этим же колебаниям, свидетельствует об отсутствии центра симметрии. Причиной нарушения симметрии в этом случае можно считать приближение «хвоста» гибкой боковой цепи к кольцу, что достаточно правдоподобно в случае мономера. Возможность перенесения подобной трактовки на макромолекулы полимера напрашивается вследствие совпадения спектров ПДС и его мономера.

Таким образом, оценка поперечных размеров макромолекул по зависимости $[\eta]$ от M_w , сопоставление экспериментальных и теоретических величин Δb вклада оптической анизотропии боковой цепи в $\Delta \alpha$ макромолекулы и сравнение ИК-спектров ПМС и ПДС и их мономеров указывают на свернутую конформацию (малую жесткость) боковых цепей ПДС.

Авторы выражают благодарность Ю. М. Боярчуку за трактовку ИК-спектров.

ЛИТЕРАТУРА

- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
- Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, № 1, p. 137.
- Hearst J. E., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
- Hearst J. E. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 6, p. 1506.
- Kuhn H., Moning F., Kuhn W. Helv. chim. acta, 1953, v. 36, № 3, p. 731.
- Магарик С. Я., Павлов Г. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1691.
- Цветков В. Н., Магарик С. Я., Кленин С. И., Эскин В. Е. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 1, с. 3.
- Цветков В. Н., Магарик С. Я., Кадыров Т., Андреева Г. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 4, с. 943.
- Выкс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977.

10. Эскин В. Е., Андреев Д. Н., Барановская И. А., Дьяконова Н. В., Магарик С. Я.,
Соловская Н. А., Филиппов А. П. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 11, с. 845.
11. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатом-
ных молекул. М.: Наука, 1970.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16.XI.1984

OPTICAL AND HYDRODYNAMIC STUDIES OF POLY-*p*-DECYLSTYRENE
SOLUTIONS

Magarik S. Ya., Baranovskaya I. A., D'yakonova N. V.,
Solovskaya N. A., Filippov A. P., Andreev D. N., Eskin V. Ye.

S u m m a r y

The effect of the length of the side aliphatic chain of polyalkylstyrenes on their interaction with solvents has been studied. The rigidity of the main chain of polydecylstyrene in the good solvent is 1.3 times higher than in θ -solvent. Evaluation of cross-wise dimensions of macromolecules, their optical anisotropy and splitting of the 820 cm^{-1} band in IR spectra of the polymer and its monomer point out the low rigidity of side chains.