

УДК 541.64:532.77

**ИССЛЕДОВАНИЕ *транс*-ПОЛИПИПЕРИЛЕНА В РАСТВОРАХ  
МОЛЕКУЛЯРНО-ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Мекеницкая Л. И., Соколова В. Л., Шульпина Л. М.

Методами двойного лучепреломления в потоке, светорассеяния и вискозиметрии изучены особенности структуры макромолекул *транс*-полипиперилена ( $-\left[-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2-\right]-$ ). Определена его сегментная анизотропия и показано, что в области температур  $\sim 50^\circ$  в растворах в толуоле происходят обратимые структурные изменения. Динамо-оптические, гидродинамические и молекулярные характеристики, полученные по измерениям в гептане, а также зависимость указанных характеристик от предварительной термообработки свидетельствуют о том, что макромолекулы *транс*-полипиперилена в этом растворителе образуют надмолекулярную структуру, которая полностью не разрушается даже при нагревании до  $70^\circ$ .

В работе [1] свойства *транс*-полипиперилена были исследованы методами осмометрии и вискозиметрии. Значения характеристической вязкости в сопоставлении с величинами среднечисленной молекулярной массы и второго вириального коэффициента, а также зависимость указанных характеристик от температуры свидетельствовали о том, что макромолекулы *транс*-полипиперилена образуют в растворе структуру.

Настоящая работа посвящена исследованию свойств *транс*-полипиперилена методом ДЛП в потоке, который в сочетании с вискозиметрией дает возможность определить оптическую анизотропию, чувствительную к структуре макромолекул, к степени ее упорядоченности [2] и некоторые другие молекулярные характеристики.

Кроме того, для исследования были использованы метод светорассеяния и температурная зависимость характеристической вязкости.

Объектами исследования служили *транс*-полимеры, имеющие температуру стеклования  $T_c = -(56-60^\circ)$ . По данным ЯМР- и ИК-спектроскопии полимеры содержали 80–82% 1,4-*транс*-звеньев и 18–20% 1,2-*транс*-звеньев. Для предотвращения возможности окисления в процессе исследования полимеры стабилизировали введением 1 вес.% неозона Д. Физические свойства изучаемых образцов полициперилена приведены в табл. 1.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$ , определяли, измеряя кинематическую вязкость в четырехшариковом вискозиметре с экстраполяцией данных к нулевому градиенту скорости сдвига, а  $[\eta]_g$  – в вискозиметре типа Оствальда, для которого средний градиент скорости сдвига  $g$  составлял  $3000 \text{ с}^{-1}$ . Плотность измеряли пикнометрически, а показатель преломления – иммерсионным методом.

Таблица 1

**Физические свойства *транс*-полипиперилена**

Образец, №	$[\eta]_v^{30}$ , дл/г		$[\eta]_g^{30}$ , дл/г		Плотность $\rho_v^{30}$ , г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления $n_k^{30}$
	толуол	гептан	толуол	гептан		
A	4,60	4,55	–	3,10	0,9463	1,492
B	2,16	–	–	–	0,9463	1,492
B	4,33	–	3,00	–	0,9463	1,492

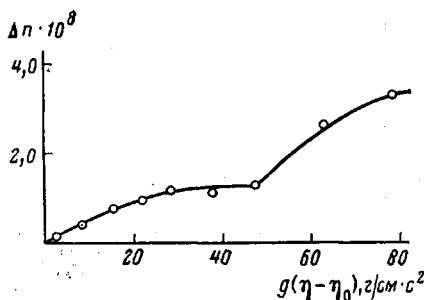


Рис. 1

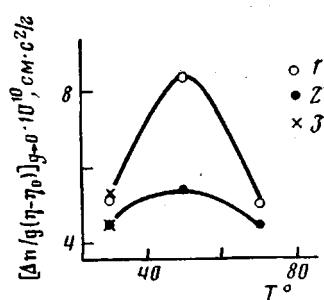


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\Delta n$  от  $g(\eta - \eta_0)$  раствора транс-полипиперилена в толуоле при концентрации  $c = 0,5$  г/дл

Рис. 2. Влияние температуры на сегментную анизотропию  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  транс-полипиперилена при нагревании (1, 2) и охлаждении от  $70^\circ$  (3).  
1 – образец А, 2 – образец В

Данные по рассеянию света получали, определяя интенсивность света при длине волны  $\lambda = 546$  нм на приборе ФПС-2М в интервале углов рассеяния от  $30^\circ$  до  $140^\circ$ . В расчетах использовали метод двойной экстраполяции [2].

Двойное лучепреломление  $\Delta n$  и углы ориентации  $\varphi$  определяли в разбавленных растворах на приборе, конструкция которого описана в работе [3]. Приведенную оптическую анизотропию растворов  $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$  и другие динамооптические характеристики транс-полипиперилена вычисляли по результатам измерения  $\Delta n$  и  $\varphi$  как функции градиента скорости  $g$  с использованием данных соответствующих вискозиметрических измерений.

Вязкость раствора  $\eta$  и растворителя  $\eta_0$  определяли в капиллярном вискозиметре типа Уббелоде – Гольде. Образцы полимера растворяли при комнатной температуре в течение 72 ч с последующей выдержкой при  $50^\circ$  до полного растворения. В качестве растворителей использовали толуол и гептан. Растворы фильтровали или центрифугировали. Величины двойного лучепреломления, углов ориентации и вязкости измеряли при  $30^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $70^\circ$  и после охлаждения от  $70^\circ$  – снова при  $30^\circ$ .

Для характеристики эффекта собственной анизотропии растворов транс-полипиперилена и исключения эффекта формы в двойном лучепреломлении [2] в качестве растворителя использовали толуол, коэффициент преломления которого  $n_s$  близок к коэффициенту преломления  $n_k$  исследуемого полимера. На рис. 1 в виде примера приведена зависимость  $\Delta n = f[g(\eta - \eta_0)]$  для раствора концентрации 0,5 г/дл. Прежде всего обращает на себя внимание аномальный ход кривой в области больших напряжений сдвига  $g(\eta - \eta_0)$ . После «насыщения», когда с ростом  $g(\eta - \eta_0)$   $\Delta n$  практически не должно меняться, наступает резкое возрастание  $\Delta n$ . Такую аномальную зависимость можно, по-видимому, объяснить влиянием поля градиентов скорости на упорядоченность структуры макромолекул в растворе. В области же малых напряжений сдвига, как видно из рис. 1, изгиб кривых зависимости  $\Delta n = f[g(\eta - \eta_0)]$  качественно соответствует теории ориентации жестких частиц [4]. Из измерений, выполненных в этой области, вычисляли величину приведенной анизотропии  $[\Delta n/g(\eta - \eta_0)]_{g=0}$  транс-полипиперилена, которая в соответствии с литературными данными [5] оказалась практически не зависящей от концентрации раствора и поэтому характеризовала эффект приведенной собственной анизотропии  $[\eta_e]/[\eta]_0$ . Исходя из этого, следуя Петерлину [5], по формуле Куна

$$\frac{[\eta_e]}{[\eta]_0} = \left[ \frac{\Delta n_e}{g(\eta - \eta_0)} \right]_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45kTn_s} (\alpha_1 - \alpha_2)$$

вычисляли сегментную анизотропию  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , которая является характеристикой макроструктуры макромолекулы, определяя ее скелетную жесткость. Для транс-полипиперилена величина  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  равна  $62,6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Это значение является промежуточным между значениями для натурального каучука ( $\alpha_1 - \alpha_2 = 50 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ) и гуттаперчи ( $\alpha_1 - \alpha_2 = 80 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ), что логично согласуется с различием в строении этих трех полимеров.

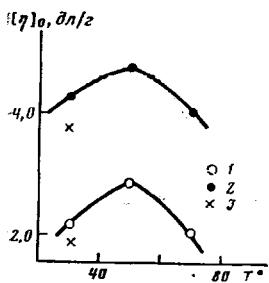


Рис. 3

Рис. 3. Влияние температуры на характеристическую вязкость транс-полипирилена в толуоле при нагревании (1, 2) и охлаждении от 70° (3).  
1 – образец B, 2 – образец B

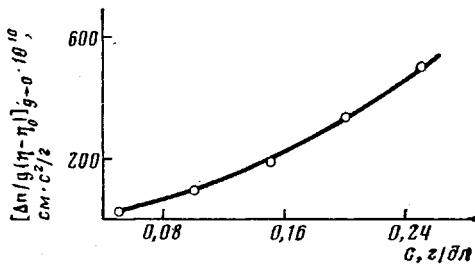


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость приведенной анизотропии растворов транс-полипирилена (образец A) в гептане от концентрации

Для изучения структурных особенностей макромолекул транс-полипирилена исследовали зависимость приведенной собственной анизотропии его растворов от температуры. Как видно из рис. 2, с повышением температуры анизотропия раствора увеличивается и вблизи 50° приобретает максимальное значение. Дальнейшее повышение температуры приводит к понижению анизотропии, и при 70° она принимает практически исходное значение – такое же, как при 30°. Известно [2], что оптическая анизотропия макромолекул в отсутствие эффекта формы в первом приближении не зависит от дальнодействия в молекулярной цепи и термодинамического качества растворителя, т. е.  $[n]_e/[\eta]_0 = [\Delta n/g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0} \cdot 10^4$  является величиной постоянной. Наблюдаемое увеличение отношения  $[n]_e/[\eta]_0$  с ростом  $[\eta]_0$  в интервале от 30 до 50° следует, по-видимому, приписать более упорядоченному состоянию макромолекул в растворе, т. е. возникновению надмолекулярной структуры. Дальнейшее же нагревание до 70°, как видно из графика, приводит к восстановлению исходной структуры, которая сохраняется и после охлаждения (от 70 до 30°). Это значит, что образование и разрушение надмолекулярной структуры происходит обратимо. Возникновение надмолекулярной структуры наблюдается в большей степени, как следует из рис. 2, для макромолекул с более высокой молекулярной массой (судя по их характеристической вязкости). Влияние же молекулярной массы на исходную структуру, как видно из этого же рисунка, незначительно и может быть связано лишь с некоторым нарушением «гауссности» цепей.

Параллельное исследование температурной зависимости характеристической вязкости (рис. 3) показало, что и на кривой  $[\eta]_0=f(T)$  около 50° наблюдается максимум<sup>1</sup>, что также указывает на структурные изменения в растворах.

Двойное лучепреломление транс-полипирилена исследовали также в другом растворителе – гептане, отвечающем условию  $n_k \neq n_s$ , при котором двойное лучепреломление представляет собой суммарный эффект, обусловленный как эффектом собственной анизотропии, так и эффектом формы. На рис. 4 показана зависимость приведенной анизотропии  $[\Delta n_{\text{сум}}/g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$  от концентрации раствора (образец A). Обращает на себя

<sup>1</sup> На первый взгляд этот результат находится в некотором противоречии с данными, опубликованными ранее [1], где кривая  $[\eta]_0=f(T)$  имела минимум. Дело, по-видимому, в том, что в работе [1] исследовали образец полипирилена с более высокой молекулярной массой, образующий, по всей вероятности, структурную сетьку, которая при нагревании разрушается. Об этом свидетельствуют значительное различие значений  $[\eta]_0$  при 30° до и после нагревания (охлаждение от 70°), а также совпадение значений  $[\eta]_0$  при 50 и 30° (после охлаждения до 30°). Исходя из этих фактов, можно полагать, что при 50° сетка разрушается. Дальнейшее нагревание выше 50° приводило к росту  $[\eta]_0$ , т. е., по-видимому, область максимума  $[\eta]_0$ , характеризующая структурные изменения в растворах, в этом случае приходилась на более высокую область температуры.

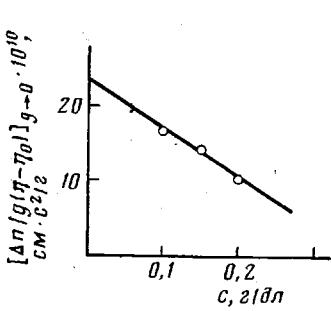


Рис. 5

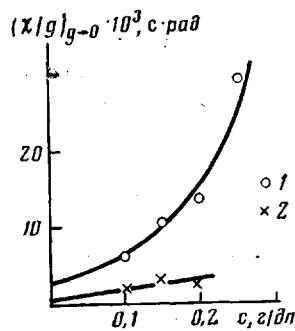


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость приведенной анизотропии растворов транс-полипи-перилена в гептане от концентрации после нагревания и последующего охлаждения от 70 до 30°.

Рис. 6. Концентрационная зависимость ориентации двойного лучепрелом-ления в потоке при 30° (1) и после охлаждения от 70 до 30° (2)

внимание необычный для суммарного эффекта ход этой зависимости, а именно: с ростом концентрации суммарная анизотропия не уменьшается [6], а возрастает. При этом сами величины приведенной анизотропии значительны, и при концентрации всего лишь 0,25 г/дл величина анизотропии достигает  $500 \cdot 10^{-10}$  см·с<sup>2</sup>/г, что в 100 раз превышает приведенную собственную анизотропию макромолекул (в толуоле). Высокое значение анизотропии в растворах гептана и ее возрастание с увеличением концентрации раствора вызваны, по-видимому, образованием надмолекулярной структуры, возможно, сетки. Лишь после нагревания растворов до 70° и последующего их охлаждения до исходной температуры (30°) концентрационная зависимость приведенной анизотропии (рис. 5) принимает обычный для суммарного эффекта вид. При этом величины приведенной анизотропии становятся значительно меньшими. Экстраполяцией кривой на рис. 5 к условиям  $c \rightarrow 0$  определяли приведенную величину суммарной анизотропии  $[\Delta n_{\text{сум}}/g(\eta - \eta_0)]_{c \rightarrow 0} = 23 \cdot 10^{-10}$  см·с<sup>2</sup>/г, а величину приведенной анизотропии формы  $[\Delta n_f/g(\eta - \eta_0)]_{c \rightarrow 0} = 18,4 \cdot 10^{-10}$  см·с<sup>2</sup>/г — по разности между величинами  $[\Delta n_{\text{сум}}/g(\eta - \eta_0)]_{c \rightarrow 0}$  и  $[\Delta n_e/g(\eta - \eta_0)]_{c \rightarrow 0}$ , пересчи-танной для гептана (при допущении, что собственная анизотропия макромолекул не зависит от растворителя). Если, используя полученные после термообработки величины приведенной анизотропии формы и характеристической вязкости в гептане ( $[\eta]_{30} = 3,4$  г/дл), вычислить фактор формы  $P$ , характеризующий асимметрию формы молекулярного клубка, и  $\Phi$  — постоянную Флори [7, 8], то после соответствующих расчетов окажется:  $P = 4,2$ , а  $\Phi = 8,1 \cdot 10^{23}$ . Полученные значения фактора формы  $P$  почти в 2 раза, а  $\Phi$  — в 3 раза больше величин, соответствующих гауссовым клубкам. Можно предположить, что в данном случае после разрушения надмолекулярной структуры в растворе существуют частицы — «осколки».

Важной экспериментальной величиной, получаемой при измерении двойного лучепреломления в гептане, является характеристическое значение угла ориентации

$$\left[ \frac{\chi}{g} \right] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left( \frac{\chi}{g} \right) = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left( \frac{45 - \varphi}{g} \right),$$

которое можно получить, следуя Серфу [9], путем двойной экстраполяции из данных  $\varphi = f(g)$  для растворов разных концентраций. Согласно ориентационной теории [4], величина отношения  $[\chi/g]$  позволяет определить коэффициент вращательной диффузии  $D_r$  и радиус инерции  $r_{D_r}$ . Рис. 6 иллюстрирует зависимость  $(\chi/g)_{g \rightarrow 0} = f(c)$  для растворов транс-полипи-перилена в гептане при 30° до и после нагревания (охлаждение от

Таблица 2

Гидродинамические и молекулярные характеристики  
*транс*-полипирилена (образец A)

$T^\circ$	$[\chi/g] \cdot 10^3$ , с·рад	$D_r, \text{ с}^{-1}$	Радиус инерции $r \cdot 10^7$ (см), определенный методом		$A_2 \cdot 10^4,$ моль·см <sup>3</sup> $\text{с}^2$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$
			двойного лучепрелом- ления	светорас- сения		
30	2,5	33,3	233	163	1,67	2,5
(охлаждение от 70)	0,5	166,7	137	100	5,50	1,0

70°), по которым определяли величину  $[\chi/g]$ . В табл. 2 приводятся значения  $[\chi/g]$ ,  $D_r$  и  $r_r$ , *транс*-полипирилена (образец A), вычисленные для указанных условий. В этой таблице также даны значения радиусов инерции, вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  и средневесовая молекулярная масса  $\bar{M}_w$ , вычисленные из измерений рассеяния света растворами в этом же растворителе.

Из данных табл. 2 видно, что хотя значения радиусов инерции, определенные двумя методами, несколько различаются, но они одного порядка и качественно одинаково характеризуют изменение состояния макромолекул в растворе до и после нагревания. Как видно, после нагревания радиус инерции становится значительно меньше (~40%). А само по себе его значение, особенно до термообработки, является слишком большим для гибкоцепных молекул без вторичной структуры. Вторые вириальные коэффициенты для указанных условий также существенно различаются, характеризуя лучшее термодинамическое взаимодействие полимера с растворителем после нагревания. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в растворах гептана макромолекулы *транс*-полипирилена образуют надмолекулярную структуру, которая после нагревания до 70° частично разрушается. В пользу этого предположения свидетельствует и аномально большое значение средневесовой молекулярной массы  $\bar{M}_w$  (если соотнести ее с величиной  $[\eta]_0$  [1]), а также значительное уменьшение  $\bar{M}_w$  после нагревания.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кошелева И. М., Мекеницкая Л. И., Соколова В. Л., Стефановская Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1094.
- Цвятков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 230, 554, 649.
- Кусаков М. М., Лубман Н. М., Мекеницкая Л. И. // Приборы и техника эксперимента. 1967. № 5. С. 221.
- Peterlin A., Stuart H. // Z. Phys. 1939. В. 112. № 1. S. 129.
- Peterlin A. // J. Polymer Sci. 1954. V. 12. № 67. P. 45.
- Цвятков В. Н., Штенников И. Н. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 3. С. 640.
- Цвятков В. Н., Штенников И. Н. // Журн. техн. физики. 1959. Т. 29. № 7. С. 885.
- Фрисман Э. В., Гармонова Т. И., Бычкова В. Е. // Журн. техн. физики. 1959. Т. 29. № 12. С. 207.
- Cerf R. // J. Chem. Phys. 1951. V. 48. № 1. P. 85.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
5.X.1985

#### STUDY OF *TRANS*-POLYPYPERYLENE IN SOLUTIONS BY MOLECULAR-OPTICAL METHODS

Mekenitskaya L. I., Sokolova V. L., Shul'pina L. M.  
Summary

Features of the structure of *trans*-polypiperylene macromolecules —(CH(CH<sub>3</sub>)—CH=CH—CH<sub>2</sub>—) — have been studied by flow birefringence, light scattering, viscometry methods. Segment anisotropy was determined, the reversible structural changes in toluene solution at ~50° were shown to proceed. Dynamooptical, hydrodynamic and molecular characteristics measured in heptane solution and their dependence on preliminary thermal treatment pointed out the formation of supermolecular structure being not fail even after heating up to 70°.