

УДК 678.01:53

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОПТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
МАКРОМОЛЕКУЛ В ЛАМИНАРНОМ ПОТОКЕ**

Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян

В ряде работ было показано, что величина и знак собственной оптической анизотропии макромолекул зависят от свойств применяемого растворителя [1—5]. В первых исследованиях мы объяснили это явление влиянием растворителя на степень заторможенности вращения боковых групп макромолекулы [1—3]. Однако дальнейшие исследования показали, что и при отсутствии боковых групп в макромолекуле измеряемая сегментная анизотропия ($\alpha_1 - \alpha_2$) существенно зависит от растворителя и тем больше, чем анизотропнее его молекулы [4]. В связи с этим мы предположили [4], что описываемое явление может быть обусловлено взаимной ориентацией мономерных звеньев цепи и молекул растворителя, т.е. наличием ориентационного ближнего порядка в растворе. При этом измеряемая величина ($\alpha_1 - \alpha_2$) будет складываться из сегментной анизотропии макромолекулы ($\alpha_1 - \alpha_2)_k$ и анизотропии ($\alpha_1 - \alpha_2)_s$, вносимой ориентированными молекулами растворителя:

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = (\alpha_1 - \alpha_2)_k + (\alpha_1 - \alpha_2)_s. \quad (1)$$

Величина ($\alpha_1 - \alpha_2)_k$ может быть найдена при использовании изотропного растворителя. Величина же ($\alpha_1 - \alpha_2)_s$ вычисляется как разность между экспериментальными значениями ($\alpha_1 - \alpha_2$), полученными в данном и изотропном растворителях.

Значения ($\alpha_1 - \alpha_2$) определялись из измерений динамического двойного лучепреломления и вязкости растворов. Использованные здесь оптическая установка с полутеневым эллиптическим компенсатором и динамооптиметр с внешним ротором описаны ранее [6].

В большинстве приводимых здесь исследований применялись растворители, показатели преломления которых n_s были близки к показателю преломления изучаемого полимера n_k . При этом эффектом формы можно было пренебречь и вычислить ($\alpha_1 - \alpha_2$) при помощи следующих соотношений [7, 8]:

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45n_s k T} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (2)$$

или

$$\frac{\left(\frac{\Delta n}{g}\right)_{g \rightarrow 0}}{\eta - \eta_0} = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45n_s k T} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (3)$$

Здесь $[n]$ — динамооптическая постоянная и $[\eta]$ — характеристическая вязкость образца в данном растворителе; Δn — величина двойного лучепреломления раствора при градиенте скорости потока g ; η и η_0 — вязкости раствора и растворителя.

Если же n_s заметно отличалось от n_k , то при вычислении ($\alpha_1 - \alpha_2$) принимался во внимание эффект формы [9, 10].

Ориентационный ближний порядок в растворах полимеров

Изучена сегментная анизотропия молекул полихлоропрена (ПХП) в девяти растворителях. Исследуемым образцом служил тщательно очищенный промышленный ПХП, молекулярный вес которого $M = 1,9 \cdot 10^5$ был определен по его характеристической вязкости в толуоле [11]. Опыт показал, что, несмотря на отсутствие боковых групп в молекуле ПХП, ее сегментная анизотропия существенно зависит от растворителя (табл. 1).

Полагая ($\alpha_1 - \alpha_2$), полученное при изучении ПХП в тетрахлорметане, равным ($\alpha_1 - \alpha_2)_k$ и учитывая уравнение (1), мы вычислили величины ($\alpha_1 - \alpha_2)_s$ для всех растворителей, которые даны в табл. 1.

Воспользуемся экспериментальными значениями ($\alpha_1 - \alpha_2)_s$ для оценки степени взаимной ориентации молекул полимера и растворителя.

Если поляризуемости молекулы растворителя аппроксимировать эллипсоидом вращения с главными осями β_1 и β_2 , то вносимые ею поляризуемости в направлении оси сегмента и перпендикулярно ему будут:

$$b_{\parallel} = (\beta_1 - \beta_2) \cos^2 \vartheta + \beta_2; \quad b_{\perp} = \frac{1}{2} (\beta_1 - \beta_2) \sin^2 \vartheta + \beta_2, \quad (4)$$

где ϑ — угол между β_1 и осью сегмента. Отсюда:

$$b_{\parallel} - b_{\perp} = \frac{3}{2} (\beta_1 - \beta_2) \left(\cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right). \quad (5)$$

Уравнение (5) дает вклад одной молекулы растворителя в измеряемую сегментную анизотропию. Если относительно сегмента ориентировано z молекул растворителя, то вносимая ими разность поляризуемостей выражается так:

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_s = (b_{\parallel} - b_{\perp})z = \frac{3}{2} z (\beta_1 - \beta_2) \left[\cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right]. \quad (6)$$

При помощи экспериментальных величин $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ и значений $(\beta_1 - \beta_2)$, взятых из литературных данных по деполяризации рассеянного света и эффекту Керра в газах [12], вычислен фактор $(\cos^2 \vartheta - 1/3)$ для разных z . Данные табл. 1 показывают, что большое влияние растворителя на измеряемое значение $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ вызывается сравнительно малой степенью ориентации его молекул относительно полимерной цепи.

Таблица 1
Сегментная анизотропия молекул ПХП и анизотропия, вносимая молекулами растворителя

Растворитель	n_s	$(\alpha_1 - \alpha_2)_s \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	$(\alpha_1 - \alpha_2)_s \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	$(\beta_1 - \beta_2) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	$\cos^2 \vartheta - \frac{1}{3}$		
					$z = 5$	$z = 10$	$z = 15$
Тетрахлорметан	1,463	33	0	0	—	—	—
Дихлорэтан	1,442	39	6	26	0,032	0,016	0,011
Тетрахлорэтилен	1,507	46	13	—41	0,043	—0,021	—0,014
Толуол	1,497	67	34	72	0,063	—0,032	—0,021
Хлорбензол	1,525	72	39	67	0,078	—0,039	—0,026
Бромбензол	1,562	64	31	—69	0,060	—0,030	—0,020
<i>n</i> -Ксиол	1,496	88	55	—87	0,084	—0,042	—0,028
α -Метилнафталин	1,618	99	66	—150	0,058	—0,029	—0,020
α -Бромнафталин	1,650	110	77	—150	0,068	—0,034	—0,023

Влияние термодинамических свойств раствора на измеряемую сегментную анизотропию

Согласно уравнению (6), отношение $(\alpha_1 - \alpha_2)_s / (\beta_1 - \beta_2)$ является мерой ориентационного ближнего порядка в растворе полимера. Опыт показал, что для данного полимера рассматриваемое отношение по порядку величины одинаково для всех растворителей. Следует отметить, что нельзя ожидать полного совпадения этих величин. Действительно, известно, что с улучшением растворителя контакты полимер—растворитель становятся более выгодными, чем контакты полимер—полимер и растворитель—растворитель. Отсюда можно ожидать, что величина z (а следовательно и $(\alpha_1 - \alpha_2)_s / (\beta_1 - \beta_2)$) будет зависеть от качества растворителя. Это предположение было проверено путем измерения сегментной анизотропии молекул полизобутилена (ПИБ) в разных растворителях.

Выбор образца диктовался растворимостью его в ряде существенно различающихся по качеству растворителей и отсутствием дипольного момента у мономера ПИБ. Последнее исключает дипольное взаимодействие, которое тоже может оказывать влияние на взаимную ориентацию молекул полимера и растворителя.

Заметим, что в большинстве изученных систем эффект формы практически отсутствовал. В тех же случаях, когда двойное лучепреломление формы составляло более 3% от измеряемого эффекта, оно принималось во внимание при вычислении сегментной анизотропии.

Экспериментальные результаты, приведенные в табл. 2 и на рис. 1, показывают, что с ростом характеристической вязкости фракции возрастает величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s / (\beta_1 - \beta_2)$. Нам кажется, что полученные результаты подтверждают справедливость предположения о существовании ближнего порядка в растворе и его влиянии на измеряемую сегментную анизотропию.

Сегментная анизотропия молекул полистирола и его производных

Уже полученные до сих пор экспериментальные данные свидетельствуют о том, что влияние растворителя на измеряемую сегментную анизотропию не является частным случаем, а может наблюдаться при изучении любых

макромолекул. Но изученные ранее макромолекулы обладали сравнительно небольшой анизотропией. Поэтому представлялось интересным распространить эти исследования на весьма анизотропные макромолекулы. Для этой цели были выбраны полистирол (ПС), полипарахлорстирол (ППХС), поли-2,5-дихлорстирол (П-2,5-ДХС), поли-3,4-дихлорстирол (П-3,4-ДХС), поли-2,5-диметилстирол (П-2,5-ДМС) и поли- α -метилстирол (П- α -МС).

Результаты измерений приведены в табл. 3, где $[n]_f$ и $[n]_s$ — вычисленные динамооптические постоянные, обусловленные эффектом макро- и микроформы [9, 10]. Функции отношения осей молекулярного эллипсоида

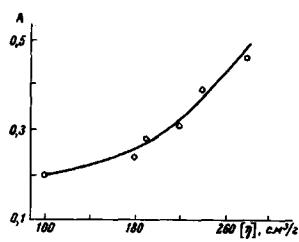


Рис. 1.

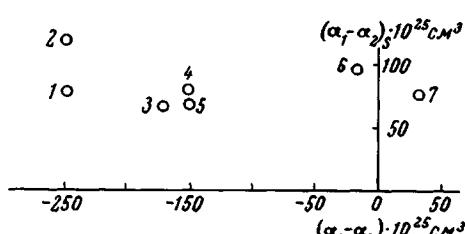


Рис. 2.

Рис. 1. Взаимная ориентация молекул ПИБ и растворителя $(\alpha_1 - \alpha_2)_s / (\beta_1 - \beta_2)$ (A) в зависимости от характеристической вязкости фракции.

Рис. 2. Избыточная анизотропия $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$, вносимая α -бромнафталином, в зависимости от сегментной анизотропии макромолекул $(\alpha_1 - \alpha_2)_k$ в изотропном растворителе:
1 — П-3,4-ДХС; 2 — ППХС; 3 — П-2,5-ДМС; 4 — ПС; 5 — П- α -МС; 6 — ПВА; 7 — ПХП.

$f(p)$, необходимой при вычислении $[n]_f$, приписывалось значение, получаемое обычно для гибких макромолекул. Что же касается фактора формы, входящего в выражение для $[n]_s$, то он выбирался таким, чтобы $[n]_s$ имело максимальное значение.

Данные табл. 3 показывают, что и в случае весьма анизотропных макромолекул влияние растворителя на измеряемое значение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ велико и определяется разностью поляризуемостей его молекул. Об этом свидетельствуют величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$, представляющие собой разность между экспериментальными значениями $(\alpha_1 - \alpha_2)$ в данном растворителе и бромоформе. Такое определение принято ввиду отсутствия данных о сегментной анизотропии макромолекул в изотропном растворителе и малой анизотропии молекул бромоформы.

Как уже отмечалось, результаты исследования сегментной анизотропии ПХП заставили отказаться от предположения о влиянии растворителя на степень заторможенности вращения боковых групп макромолекулы. Однако к этому выводу можно прийти и на основании экспериментальных данных, полученных для

Таблица 2

Сегментная анизотропия молекул ПИБ и избыточная анизотропия, вносимая молекулами растворителя

Растворитель	n_s	$[\eta]$, $\text{см}^3/\text{г}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	$(\alpha_1 - \alpha_2)_s \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	$(\beta_1 - \beta_2) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	$\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)_s}{\beta_1 - \beta_2}$
Бензол	1,501	100	47	12	-60	-0,20
Толуол	1,497	180	52	17	-72	-0,24
<i>m</i> -Ксиол	1,497	190	59	24	-87	-0,27
Хлорбензол	1,525	220	56	21	-67	-0,31
<i>n</i> -Ксиол	1,496	240	69	34	-87	-0,39
Тетрахлорэтилен	1,507	280	54	19	-41	-0,46
Тетрахлорметан	1,463	350	35	0	0	-

макромолекул, обладающих боковыми группами. Действительно, в работе [3] было показано, что для удовлетворения значений $(\alpha_1 - \alpha_2)$, полученных для молекулы поливинилацетата (ПВА) в разных растворителях, ее боковая группа должна повернуться на угол $\phi = 18^\circ$. Если учесть измеренное позднее значение $(\alpha_1 - \alpha_2) \approx 80 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ для молекулы ПВА в α -бромнафталине, то угол ϕ должен был бы иметь значение $\phi \approx 40^\circ$, что весьма трудно себе представить.

Возникает вопрос, нельзя ли объяснить зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от растворителя его влиянием на поляризуемость валентных связей мономерного звена. Однако в этом случае наблюдаемый эффект должен был бы зависеть от анизотропии поляризуемостей валентных связей, что не подтверждается опытом. Так, например,

согласно рис. 2 избыточная анизотропия в α -бромнафталине приблизительно одинакова для разных макромолекул, сегментная анизотропия ($\alpha_1 - \alpha_2$)_k которых изменяется от $30 \cdot 10^{-25}$ до $-250 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Небольшие колебания этой величины могут быть обусловлены различными термодинамическими свойствами изучаемых систем, различными дипольными моментами мономеров и т.д. Подобный результат получается и для других растворителей.

Таблица 3

Собственная оптическая анизотропия молекул полистирола и его галоидо- и метилзамещенных в разных растворителях

Полимер	Растворитель	n_s	$[\eta] \cdot \text{см}^3/\text{г}$	$-[\eta] \cdot 10^8$	$[n]_f \cdot 10^8$	$[n]_{fs} \cdot 10^8$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$
ПС; $M = 3,4 \cdot 10^5$	Бromoформ	1,598	120	16,5	—	—	152	—
То же	Бромбензол	1,562	123	13,0	0,4	0,2	126	26
» »	α -Бромнафталин	1,650	105	6,3	0,6	0,4	74	78
$M = 5 \cdot 10^5$	α -Метилнафталин	1,618	128	10,0	—	—	86	66
ППХС; $M = 9,1 \cdot 10^5$	Бromoформ	1,598	108	24,0	3,5	—	249	—
То же	Хлорбензол	1,525	115	18,5	1,2	1,8	232	17
»	α -Бромнафталин	1,650	105	9,0	—	0,7	111	138
»	α -Метилнафталин	1,618	105	7,5	3,0	—	79	170
$M = 4,8 \cdot 10^5$	<i>n</i> -Ксиол	1,496	40	2,0	—	1,0	180	69
П-2,5-ДХС; $M = 1 \cdot 10^6$	Бromoформ	1,598	157	35,0	—	—	248	—
	α -Метилнафталин	1,618	200	26,5	—	—	145	103
П-3,4-ДХС	Бromoформ	1,598	90	20,1	—	—	248	—
	α -Бромнафталин	1,650	109	14,0	2,4	0,9	170	78
П- α -МС	Бromoформ	1,598	67	9,2	—	—	153	—
	α -Бромнафталин	1,650	54	4,3	—	—	85	68
П-2,5-ДМС	Бromoформ	1,598	90	13,8	—	—	171	—
	α -Бромнафталин	1,650	90	8,9	—	—	106	65

Все сказанное еще раз подтверждает существование ближнего ориентационного порядка в растворе полимера и его влияние на измеряемую сегментную анизотропию.

Выводы

1. Методами динамического двойного лучепреломления и вязкости изучена сегментная оптическая анизотропия ($\alpha_1 - \alpha_2$) молекул полихлоропрена, полизобутилена, полистирола и его производных в разных растворителях. Во всех случаях величина ($\alpha_1 - \alpha_2$) существенно зависит от растворителя.
2. Развивается высказанное ранее представление [4] о существовании ближнего ориентационного порядка в растворе полимера. Произведена оценка степени взаимной ориентации молекул полимера и растворителя.
3. Показано, что с улучшением качества растворителя ближний ориентационный порядок в растворе становится более совершенным.

Ленинградский университет
им. А.А. Жданова

Поступила в редакцию
24 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, В. Я. Андрейченко, Высокомолек. соед., **4**, 1559, 1962.
2. Э. В. Фрисман, Ан Бао Чжу, Высокомолек. соед., **4**, 1564, 1962.
3. Э. В. Фрисман, Г. А. Дюжев, А. К. Дадиванян, Высокомолек. соед., **6**, 341, 1964.
4. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев, Докл. АН СССР, **153**, 1062, 1963.
5. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев, Ю. Г. Каменев, Укр. физич. ж., **9**, 521, 1964.
6. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физ., **23**, 690, 1952.
7. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, **26**, 1394, 1943.
8. A. Peterlin, J. Polymer sci., **12**, 45, 1954.
9. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, **97**, 647, 1954.
10. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **5**, 740, 1963.
11. J. Bakendale, S. Beiwat, M. Evans, J. Polymer sci., **1**, 237, 1946.
12. H. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 2, De Struktur der freien Molekuls, 1952.

Н. А. Касьяненко

Комментарий к статье “Влияние растворителя на оптическое поведение макромолекул в ламинарном потоке”.

Э.В. Фрисман, А.К. Дадиванян // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1359.

Представленная публикация принадлежит к серии работ, посвященных исследованию нового явления, которое в Государственном реестре открытий и изобретений зарегистрировано как открытие – “Явление образования ближнего ориентационного порядка в растворах полимеров (эффект Фрисман–Дадиваняна)”.

Авторы обнаружили и детально исследовали неизвестную ранее корреляцию между измеряемой разностью поляризумостей макромолекулы в растворе и оптической анизотропией молекул растворителя, находящихся в непосредственной близости от полимерной цепи.

Собственная оптическая анизотропия макромолекулы является одной из ее важнейших характеристик, которая дает информацию о структуре и равновесной жесткости полимерной цепи. Одна из первых работ авторов, посвященных вопросу о возможном влиянии растворителя на собственную анизотропию макромолекулы, также была опубликована в журнале “Высокомолекулярные соединения” [1]. Первые результаты оказались весьма неожиданными. Сегментная оптическая анизотропия молекул ПВА в разных растворителях отличалась не только по величине, но и по знаку. Первоначальное предположение о влиянии растворителя на степень свободы вращения в боковой группе молекулы ПВА и соответственно на оптическую анизотропию мономерного остатка было отвергнуто после аналогичного исследования полихлоропрена и поливинилбутираля в разных растворителях. В данном случае вращение боковых групп не может повлиять на оптическую анизотропию статистического сегмента. Эти исследования однозначно показали, что наблюдаемое явление не связано с изменением структуры полимерной цепи, а обусловлено свойствами растворителя, окружающего макромолекулу. Предположение о возникновении ближнего ориентационного порядка – упорядоченного расположения молекул растворителя вбли-

зи мономерных звеньев, который вносит вклад в измеряемую оптическую анизотропию, было подтверждено при использовании изотропного растворителя. На основании полученных результатов была оценена степень ориентации ближайших молекул растворителя относительно полимерной цепи. Авторы показали, что мера ближнего ориентационного порядка зависит от качества растворителя, так как с его улучшением контакты полимер–растворитель становятся более выгодными.

Высказанная в данной работе трактовка обнаруженного эффекта, который известен в настоящее время как эффект Фрисман–Дадиваняна [2, 3], нашла в дальнейшем подтверждение в работах других авторов [4–7].

Публикация рассматриваемой работы существенно повлияла на развитие представлений об оптических свойствах высокомолекулярных соединений. Учет вклада растворителя в измеряемые величины позволил существенно повысить достоверность информации о конформационных параметрах исследуемых молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрисман Э.В., Дюжев Г.А., Дадиванян А.К. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 2. С. 341.
2. Munk P. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1967. V. 32. P. 1541.
3. Peterlin A., Munk P. // Techniques of Chemistry. V. 1. Pt III. 1973. P. 307, 348.
4. Fukuda M., Wilkes G., Stein R.S. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 8. P. 1417.
5. Агранова С.А., Френкель С.Я., Черняков И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2460.
6. Тагер А.А., Суворова А.И., Бессонов Ю.С., Подлесняк А.И., Королева И.А., Адамова Л.В., Цилипоткина М.В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2454.
7. Nagai K. // J. Phys. Chem. 1967. V. 74. P. 3422.