

УДК 541(8+64):535.84

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Н. ЦВЕТКОВ, Л. Н. АНДРЕЕВА,
Е. В. КОРНЕЕВА, П. Н. ЛАВРЕНКО

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ГИБКОСТЬ ЦЕПНЫХ БОКОВЫХ ГРУПП ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ МОЛЕКУЛ (ПОЛИАЛКИЛАКРИЛАТЫ)

Совместное изучение гидродинамических свойств и двойного лучепреломления в потоке растворов гребнеобразных цепных полимеров с использованием теории персистентной анизотропии (¹) позволяет делать количественные заключения о равновесной гибкости не только основной, но и бо-

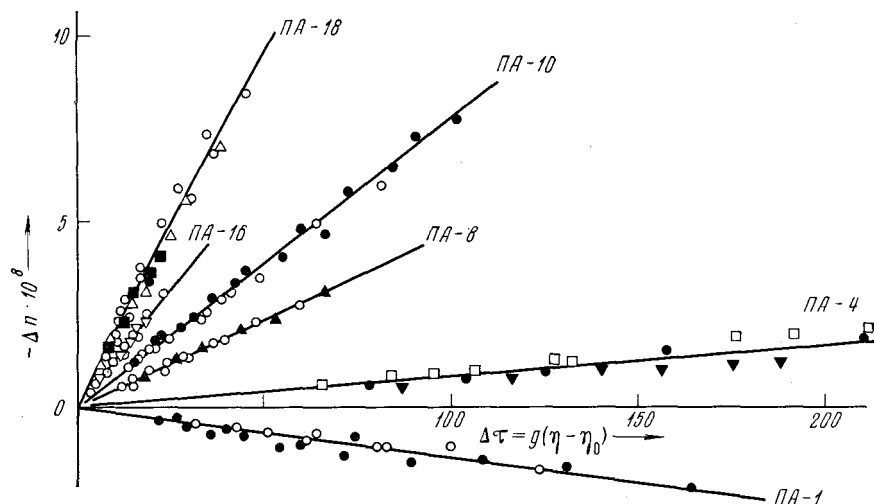


Рис. 1. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$ для полиалкилакрилатов

ковых цепей их молекул (^{2, 3}). Этот метод применялся при исследовании графтполимеров (²) и полиалкилметакрилатов (^{3, 4}). В настоящей работе он используется применительно к молекулам полиалкилакрилатов, для ряда которых в последнее время были получены подробные данные о гидродинамических и оптических свойствах в растворах (⁵). В предлагаемой работе эти данные дополняются динамооптическими исследованиями, проведенными в растворах в толуоле, а сам ряд полиалкилакрилатов расширяется включением в него полиметилакрилата (ПА-1) и полибутилакрилата (ПА-4). Цифра в приведенных сокращенных обозначениях указывает число n атомов углерода в боковом алкильном радикале молекулы

$$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{array}$$

С применением теории персистентной анизотропии экспериментальные данные по конформационным свойствам и оптической анизотропии молекул исследованного ряда полиалкилакрилатов используются для количественной характеристики конформации, анизотропии и равновесной гибкости их цепных боковых групп.

Двойное лучепреломление каждого полимера, разделенного предварительно на фракции, измерялось в декалине и толуоле. Величина инкремента показателя преломления dn/dc для всех исследованных систем, определенная с использованием поляризационного диффузометра ⁽⁶⁾, составляла менее 0,01 и, следовательно, наблюдаемое двойное лучепреломление вызвано собственной анизотропией макромолекул.

Измеряемое двойное лучепреломление Δn практически для всех фракций исследованных полимеров пропорционально напряжению сдвига $\Delta\tau =$

Т а б л и ц а 1

Поли- мер	Исследован- ный интервал мол. весов $M \cdot 10^{-6}$	S гептан (S, D)	$([n]/[\eta]) \cdot 10^{10}$		$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$		$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$	
			толуол	декалин	толуол	декалин	толуол	декалин
ПЭ								
ПА-1	2,9—0,07	8,6	+1,3	Не раств.	+16,0	+30	+1,9	+4,2
ПА-4	0,9—0,039	9,2	—0,82	—1,45	—10,1	—17,8	—1,1	—1,94
ПА-8	3,1—0,12	13,4	—4,7	—3,9	—57,4	—47,9	—4,3	—3,6
ПА-10	1,1—0,063	20,0	—7,7	—6,0	—95	—74,0	—4,7 ₅	—3,7
ПА-16	13,0—0,047	22,0	—13,4	—11,5	—164	—141	—7,5	—6,4
ПА-18	3,6—0,18	28,8	—18,9	—15,5	—232	—190	—8,0 ₅	—6,6

$= g(\eta - \eta_0)$, где g — градиент скорости потока, η и η_0 — вязкости раствора и растворителя.

Результаты динамооптических исследований в толуоле приведены на рис. 1. Для полимера с определенным n точки, соответствующие различным концентрациям и различным фракциям (разные обозначения), группируются около общей прямой, наклон которой равен величине удельной оптической анизотропии $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$. Результаты динамооптических исследований полиакрилатов в декалине имели аналогичный характер.

Постоянство величины $\Delta n/2(\eta - \eta_0)$ в ряду молекулярных весов (табл. 1) для полимера с определенной длиной бокового радикала соответствует свойствам гауссовых цепей и позволяет по формуле Куна ⁽⁷⁾ вычислить величину сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ по экспериментально найденным величинам $[n]/[\eta] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} (\Delta n/g(\eta - \eta_0))$ в толуоле и дека-

лине для исследованного ряда. Вычисленные величины $\alpha_1 - \alpha_2$ также приведены в табл. 1. Результаты показывают, что для первого гомолога ряда полиакрилатов ПА-1 анизотропия положительна, тогда как для всех высших гомологов она отрицательна и увеличивается по абсолютной величине в десять раз при удлинении бокового радикала от $n = 4$ до $n = 18$.

Значения анизотропии мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2)/S$ (S — число мономерных звеньев в статистическом сегменте Куна основной цепи) вычислены с использованием значений S , полученных из диффузионно-седиментационных исследований ⁽⁵⁾.

Полученные значения $a_{\parallel} - a_{\perp}$ на рис. 2 отложены в зависимости от числа валентных связей в боковой цепи $Z = n + 2$ (необходимо учесть две валентные связи в карбоксильной группе). Вследствие гибкости боковой цепи рост анизотропии (отрицательной) мономерного звена с увеличением Z замедляется.

В соответствии с теорией персистентной анизотропии ⁽¹⁾ вклад Δb_L , вносимый боковой цепочкой в анизотропию мономерного звена, равен ^(2, 3)

$$\Delta b_L = -\frac{S^* \Delta a}{12} (1 - e^{-6Z/S^*}). \quad (1)$$

Здесь Δa — анизотропия боковой цепи, приходящаяся на одну ее валентную связь (т. е. на группу CH_2), и S^* — число валентных связей в статистическом сегменте боковой цепи.

Две теоретические кривые, наилучшим образом удовлетворяющие экспериментальным данным в толуоле и декалине, изображены на рис. 2. Их асимптотические пределы отмечены горизонтальными пунктирными прямыми. Сопоставляя теоретическую кривую, определяемую формулой (1), с экспериментальными точками зависимости $a_{||} - a_{\perp} = f(Z)$ можно определить Δa и S^* . По начальному наклону кривых, который равен $-\frac{1}{2}\Delta a$, получаем: $\Delta a = 2,4 \cdot 10^{-25}$ см³ в декалине и $\Delta a = 2,6 \cdot 10^{-25}$ см³ в толуоле. Для величины S^* находим значение, равное 80 по экспериментальным данным и в декалине, и в толуоле. Кривые отсекают на оси ординат отрезки $(a_{||} - a_{\perp})_{Z=0}$, равные $+4,2 \cdot 10^{-25}$ см³ (декалин) и $+5,4 \cdot 10^{-25}$ см³ (толуол). Эти точки являются началом системы координат $(\Delta b_L, Z)$ в которой теоретическая кривая $\Delta b_L = f(Z)$ представлена формулой (1).

$Z = 0$ означает переход к мономерному звену полиэтилена, для которого анизотропия цепи на одну метиленовую группу $\Delta a_{пэ}$ в декалине равна $2,4 \cdot 10^{-25}$ см³ (8).

Таким образом, анизотропия Δa боковой алкильной цепи на одну метиленовую группу, найденная по начальному наклону кривой на рис. 1, совпадает с соответствующей величиной для основной цепи, которая определена из пересечения кривой с осью ординат. При этом величина Δa хорошо согласуется с анизотропией метиленовой группы в цепи полиэтилена, найденной из независимых измерений в растворах полиэтилена (8). Сказанное относится к растворам как в толуоле, так и в декалине.

Этот результат имеет важное значение, так как подтверждает правильность теории персистентной анизотропии и показывает возможность применения ее к гребнеобразным молекулам.

Значение $S^* = 80$ превосходит аналогичную величину для цепных виниловых полимеров со сходной химической структурой в 6—7 раз. Аналогичный результат ($S^* = 60$) был получен при изучении конформационных свойств эфиров полиметакриловой кислоты (4).

Таким образом, интерпретация экспериментальных данных по двойному лучепреломлению в потоке с использованием теории анизотропии персистентной цепи свидетельствует о наличии ориентационного порядка в боковых цепях макромолекул, значительно превосходящего конформационную упорядоченность обычных гауссовых цепей.

Причиной столь высокой конформационной упорядоченности в боковых цепях является взаимодействие боковых алкильных радикалов. Это взаимодействие проявляется тем сильнее, чем длиннее боковые алкильные группы, и приводит как к резкому увеличению сегментной анизотропии боковой цепи, так и к некоторому уменьшению равновесной гибкости основной цепи молекулы.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
29 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894 (1962). ² В. Н. Цветков, С. Я. Магарик и др., Высокомолек. соед., A10, 943 (1968). ³ В. Н. Цветков, Усп. хим., 38, 1674 (1969). ⁴ В. Н. Цветков, Д. Харди и др., Высокомолек. соед., A11, 349 (1969). ⁵ В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева и др., Высокомолек. соед., A13, 2226 (1971). ⁶ В. Н. Цветков, ЖЭТФ, 21, 701 (1951). ⁷ W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394 (1943). ⁸ Т. И. Гармонова, Вестн. Ленингр. ун-в., 22, 72 (1962).

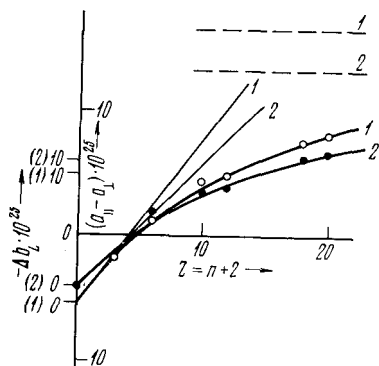


Рис. 2. Зависимость анизотропии мономерного звена $a_{||} - a_{\perp}$ (1 — толуол, 2 — декалин) от числа валентных связей в боковой цепи Z . Сплошная кривая — теоретическая зависимость $\Delta b_L = f(Z)$; 1 — $\Delta a = 2,6 \cdot 10^{-25}$ см³, $S^* = 80$; 2 — $\Delta a = 2,4 \cdot 10^{-25}$ см³, $S^* = 80$