

БЛИЖНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В НАБУХШИХ ПОЛУЖЕСТКИХ ПОЛИМЕРАХ

А. К. ДАДИВАНЯН, Г. А. АЙРАПЕТЯН

Исследована анизотропия оптической поляризуемости молекул полужестких полимеров — поливинилбутираля, поливинилформала и поливинилформальацетата — в оптически изотропных и анизотропных растворителях. Различие значений оптической анизотропии макромолекул в разных растворителях объясняется как результат существования в исследованных системах ближнего ориентационного порядка. Показано, что относительно полужестких макромолекул могут ориентироваться молекулы растворителя, находящиеся в монослое, непосредственно окружающем макромолекулярную цепь.

Известно, что в растворах и набухших образцах гибкоцепных полимеров существует ближний ориентационный порядок — ориентация молекул растворителя относительно макромолекул [1—3]. В результате величины оптической анизотропии и дипольного момента макромолекул существенно зависят от используемого растворителя [1—7]. До последнего времени эти исследования практически ограничивались термодинамически гибкими макромолекулами. В то же время большой интерес представляет исследование полужестких и жестких макромолекул. В связи с этим в настоящей работе исследован ближний ориентационный порядок в набухших образцах поливинилбутираля, поливинилформала и поливинилэтилальформала, скелетная жесткость которых существенно выше, чем в случае гибкоцепных макромолекул [8].

Оптическую анизотропию мы определяли методом фотоупругости. Пленки толщиной $0,5 \div 1$ мм получались выпариванием растворов этих полимеров в хлороформе на ртутной подложке. В раствор добавлялась также перекись дикумила. Полученные пленки были прозрачными. Сшивание полимеров проводилось облучением образцов ультрафиолетовым излучением. Исследование двойного лучепреломления в растянутых пленках проводилось на стандартной установке с поворотным компенсатором и полутеневым устройством. Положение пленки фиксировалось зажимами. Двойное лучепреломление Δn мы определяли с помощью соотношения

$$\Delta n = \frac{\delta_0 \lambda}{d} \sin 2\Delta\varphi, \quad (1)$$

где δ_0 — максимальная разность фаз, вносимая компенсатором, $\Delta\varphi$ — разность полутеневых азимутов компенсатора, соответствующих нагруженным и ненагруженным состояниям пленки, d — толщина пленки, λ — длина волны падающего света, выделяемая светофильтром.

Измерения проводились при 40°C . Анализировались только результаты, полученные для высокоэластичных образцов. Величину сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ мы определяли с помощью соотношения [9]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{45 k T}{2 \pi (\bar{n}^2 + 2)^2} \frac{\Delta n}{\sigma}, \quad (2)$$

где \bar{n} — показатель преломления образца, равный $(n_k^2 v_k + n_s^2 v_s)^{1/2}$, n_k и n_s — показатели преломления полимера и растворителя, v_k и v_s — объемные доли полимера и растворителя, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, σ — растягивающее напряжение.

Зависимость оптической анизотропии исследованных полимеров от концентрации растворителя приведена на рис. 1. Полученные данные свидетельствуют о наличии существенной зависимости оптической анизотропии, измеренной в феноле, и отсутствии зависимости в хлороформе. Различия значений собственной анизотропии макромолекул в разных растворителях связаны с наличием в растворах полимеров и набухших полимерах ближнего ориентационного порядка. Тогда экспериментально определяемая анизотропия оптической поляризуемости сегмента должна быть суммой двух членов [1, 2]:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = (\alpha_1 - \alpha_2)_0 + (\alpha_1 - \alpha_2)_s, \quad (3)$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ — истинная собственная анизотропия сегмента, значение которой можно получить при использовании изотропных растворителей, а $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ — анизотропия, вносимая молекулами растворителя, ориентированными относительно полимерной цепи. Для величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ было получено выражение

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_s = \frac{3Z}{2} (\beta_1 - \beta_2) \left(\cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right), \quad (4)$$

где β_1 и β_2 — главные значения аксиально-симметричного эллипсоида поляризуемости молекулы растворителя, Z — число молекул растворителя, ориентированных относительно сегмента, ϑ — угол между направлением сегмента и осью симметрии молекулы растворителя.

Представления о ближнем ориентационном порядке позволяют объяснить наблюдаемую нами концентрационную зависимость оптической анизотропии макромолекул. Действительно, так как анизотропия оптической поляризуемости молекул хлороформа незначительна, вклад в сегментную анизотропию, обусловленный молекулами хлороформа, должен быть незначительным из-за малости $\beta_1 - \beta_2$, и величина $\alpha_1 - \alpha_2$ не должна зависеть от концентрации полимера. Малость величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ в хлороформе позволяет считать оптическую анизотропию в этом растворителе равной $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$. Тогда различие между значениями $\alpha_1 - \alpha_2$, полученными в феноле и в хлороформе, можно считать избыточной анизотропией $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$, вносимой фенолом. Из зависимости величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ от Z_s — числа молекул растворителя, приходящихся на один сегмент макромолекулы, — можно получить информацию о числе молекул растворителя, ориентированных относительно сегмента макромолекулы [3, 7].

Величина Z_s связана с весовой концентрацией полимера соотношением

$$Z_s = \frac{(1 - c) M_0}{c M_s},$$

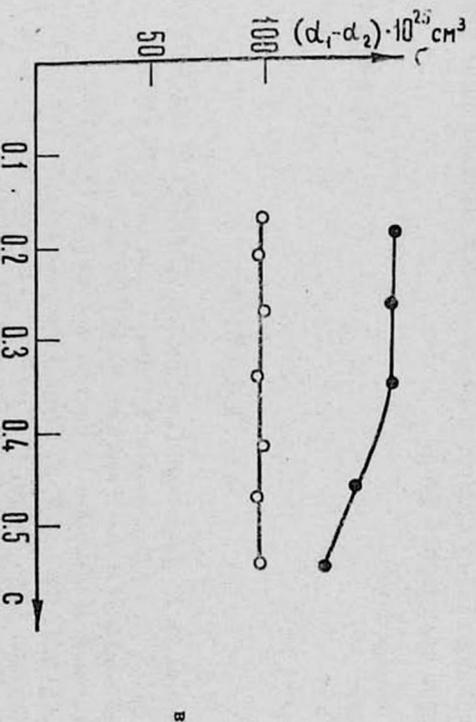
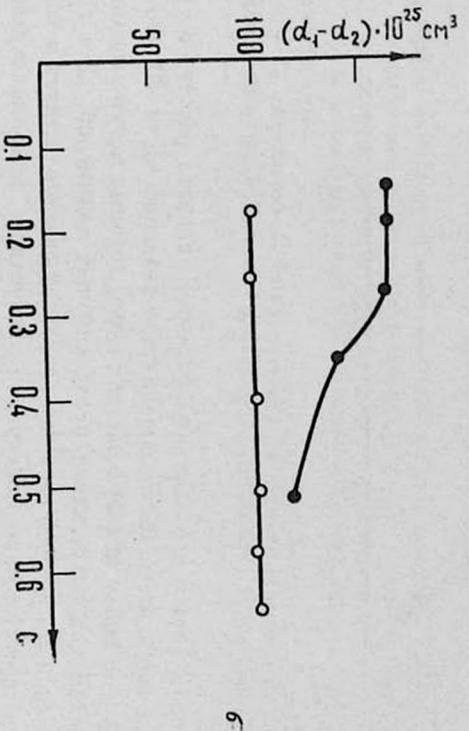
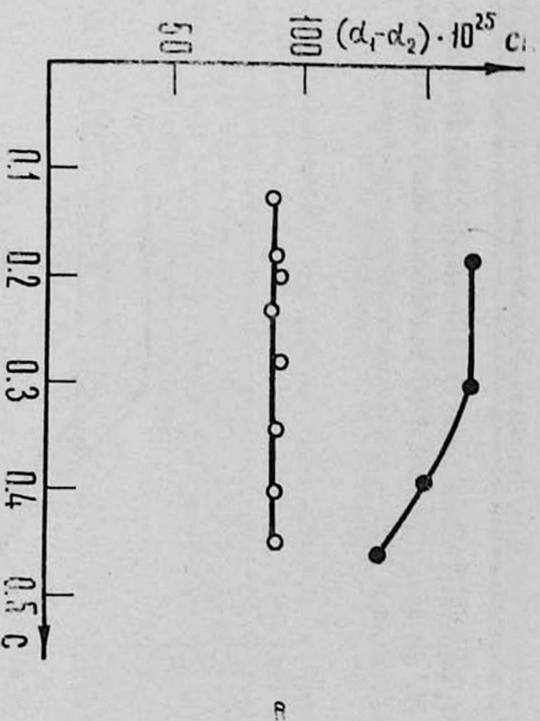


Рис. 1. Зависимость оптической анизотропии от концентрации полимера (полимеры: а—поливинилбутираль, б—поливинилформаль, в—поливинилацетальдеформаль; растворители: \circ —фенол, \bullet —хлороформ).

где M_0 и M_s — соответственно молекулярные массы сегмента и растворителя. Значение M_0 мы взяли равным 1350 для поливинилбутираля, 1050 — для поливинилформала и 1150 — для поливинилэтилальформала.

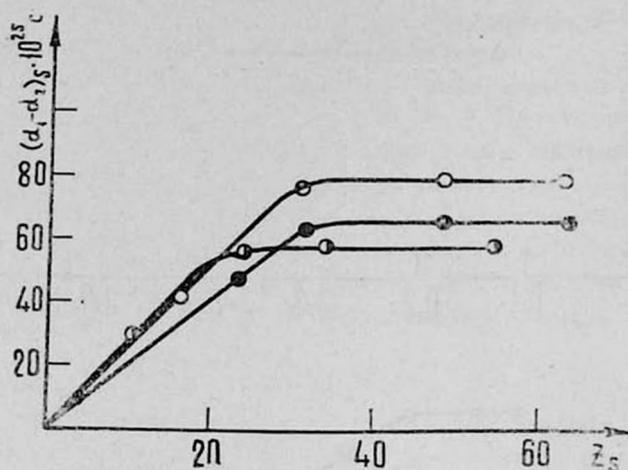


Рис. 2. Зависимость избыточной анизотропии от Z_s (полимеры: ○ — поливинилбутираль, ● — поливинилформаль, ◐ — поливинилэтилальформаль).

Из рис. 2 видно, что величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ сначала растет с увеличением Z_s , а затем достигает насыщения при значении $Z_s = 30$, что приблизительно равно числу молекул растворителя, которые могут заполнить первый монослой вокруг сегмента исследованных полимеров. Для гибкоцепных полимеров $Z_s \approx 10 \div 15$. Этот результат свидетельствует о том, что в случае полужестких макромолекул относительно макромолекулы могут ориентироваться только молекулы растворителя, заполняющие первый монослой вокруг полимерной цепи.

Ереванский государственный
университет

Поступила 15.IX.1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев. ДАН СССР, 153, 1062 (1963).
2. E. V. Frisman, A. K. Dadivanian. J. Polymer Sci., C16, 1002 (1967).
3. A. K. Dadivanian. Polymer Preprints, 16, 654 (1975).
4. Э. В. Фрисман, В. И. Андрейченко. Высокомолек. соед., 4, 1559 (1962).
5. M. Fukuda, G. L. Wilkes, R. S. Stein. J. Polymer Sci., A-2, 2, 1417 (1971).
6. M. H. Liberman, L. C. Debolt, P. Y. Flory. J. Polymer Sci., A-2, 12, 187 (1974).
7. А. К. Дадиванян и др. Высокомолек. соед., 17A, 745 (1975).
8. А. Н. Адамян, А. В. Геворкян. Ученые записки ЕГУ, 3 (130), 53 (1975).
9. W. Kuhn, F. Grun. Kolloid Zs., 101, 248 (1942).

ՄԵՐՁԱՎՈՐ ԿՈՂՄՆՈՐՈՇԱՅԻՆ ԿԱՐԳԸ ՈՒՌՃԱՑՎԱԾ
ԿԻՍԱԿՈՇՏ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՒՄ

Ա. Կ. ԳԱԳԻՎԱՆՅԱՆ, Հ. Ա. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Աշխատանքում հետազոտված է որոշ կիսակոշտ մակրոմոլեկուլների օպտիկական բևեռացվելիության անիզոտրոպիան իզոտրոպ և անիզոտրոպ լուծիչներում: Տարբեր լուծիչներում մակրոմոլեկուլների օպտիկական անիզոտրոպիայի տարբերությունը բացատրվում է որպես մերձավոր կողմնորոշային կարգի առկայության արդյունք: Ցույց է տրված, որ կիսակոշտ մակրոմոլեկուլների նկատմամբ կարող են կողմնորոշվել լուծիչի միայն այն մոլեկուլները, որոնք գտնվում են մակրոմոլեկուլյար շղթան շրջապատող մոնոշերտում:

SHORT-RANGE ORIENTATIONAL ORDER IN SWOLLEN
SEMIRIGID POLYMERS

A. K. DADIVANYAN, H. A. AJRAPETYAN

The optical anisotropy of some semirigid macromolecules is studied in various solvents. The difference in the optical anisotropy values is explained as due to the short-range orientational order in these systems. It is shown, that only the solvent molecules in first monolayer around the macromolecule chain may be oriented relative to the macromolecule.