

ОПТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БЛИЖНЕГО ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

А. К. ДАДИВАНЯН, Г. А. АЙРАПЕТЯН, Р. С. АВОЯН,
А. В. МУШЕГЯН, В. Ю. АГАСАРЯН

Методами линейного инфракрасного дихроизма и фотоупругости исследована ориентация молекул растворителя относительно полимерных цепей. Определены средние значения функции ориентации в исследованных системах. Совпадение результатов, полученных различными методами, свидетельствует о том, что различие значений оптической анизотропии макромолекул в разных растворителях обусловлено существованием в полимерных системах ближнего ориентационного порядка. Показано, что относительно макромолекул могут ориентироваться только молекулы растворителя, находящиеся в монослоях, окружающих полимерные цепи.

Известно, что в растворах и набухших образцах полимеров существует ближний ориентационный порядок — ориентация молекул растворителя относительно макромолекулярных цепей [1, 2], в результате чего измеряемые величины оптической анизотропии и дипольного момента макромолекул существенно зависят от используемого растворителя [1—7]. Однако до последнего времени не выяснено, является ли ближний ориентационный порядок единственной причиной различия значений «собственной» оптической анизотропии макромолекул при использовании различных растворителей, или на нее оказывают влияние и другие факторы, как, например, анизотропия внутреннего поля или конформационные изменения макромолекул.

Выяснение этого вопроса представляет большой интерес, так как исследование оптической анизотропии макромолекул позволяет получить информацию о структуре макромолекул, конформационных переходах в них, эффектах макро- и микроформы. Ответ может быть получен при одновременном определении степени ориентации молекул растворителя относительно полимерных цепей из исследования оптической анизотропии и другим, прямым методом.

В настоящей работе исследовались оптическая анизотропия и линейный инфракрасный (ИК) дихроизм набухших образцов поливинилхлорида (ПВХ), инфракрасные спектры которого хорошо изучены [8]. Исследования ИК дихроизма проводились на спектрофотометре UR-10, снабженном поляризатором из хлористого серебра. Величина оптической анизотропии определялась из данных фотоупругости, которая изучалась на стандартной установке с полутеневым компенсатором. Образцы готовились выпариванием растворов ПВХ в циклогексаноне. Введение низкомолекулярной компоненты осуществлялось набуханием пленок в данном растворителе. В ряде случаев нами использовались пластифицированные промышленные образцы.

Величина оптической анизотропии статистического сегмента макромолекулы $\alpha_1 - \alpha_2$ связана с коэффициентом фотоупругости $\Delta n/\sigma$ соотношением [9]

$$\frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{2\pi(n^2 + 2)^2}{45nkT} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (1)$$

где Δn — величина двойного лучепреломления образца при напряжении σ , n — показатель преломления образца, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Зависимость оптической анизотропии ПВХ от весовой концентрации полимера приведена на рис. 1. Как видно из рисунка, при использовании оптически анизотропных растворителей нитробензола и дибутилфталата соответственно в областях концентраций $0,3 \div 0,5$ и $0,15 \div 0,3$ существует сильная концентрационная зависимость оптической анизотропии ПВХ, в то

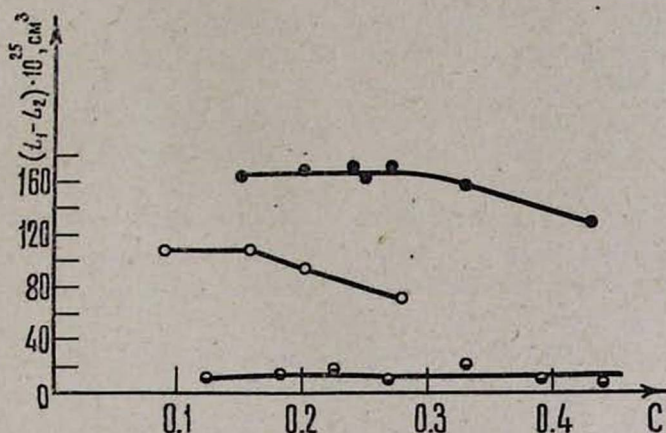


Рис. 1. Зависимость сегментной анизотропии ПВХ от весовой концентрации полимера. Растворители: ● — нитробензол, ○ — дибутилфталат, ⊖ — циклогексанон.

время как при использовании циклогексанона, анизотропия молекул которого существенно меньше, чем у растворителей, указанных выше [10], зависимость $\alpha_1 - \alpha_2$ от концентрации отсутствует.

Такое поведение оптической анизотропии макромолекул может быть объяснено согласно гипотезе о ближнем ориентационном порядке в полимерных системах. Молекулы растворителя, ориентированные относительно полимерной цепи, вносят вклад в измеряемую оптическую анизотропию макромолекул $\alpha_1 - \alpha_2$. В этом случае величина $\alpha_1 - \alpha_2$ должна быть суммой двух членов:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = (\alpha_1 - \alpha_2)_0 + (\alpha_1 - \alpha_2)_s, \quad (2)$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ — «истинная» оптическая анизотропия статистического сегмента макромолекулы, которая может быть определена при использовании изотропного растворителя и не зависит от концентрации полимера, а $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ — разность поляризуемостей, вносимая в измеряемую величину

молекулами растворителя, ориентированными относительно макромолекулы. В предположении, что молекуле растворителя соответствует аксиально-симметричный эллипсоид поляризуемости, для величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ было получено следующее выражение [2]:

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

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

Изменение концентрации растворителя может привести к изменению Z , что в случае анизотропных молекул дибутилфталата и нитробензола должно привести к зависимости $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$, а следовательно и измеряемой оптической анизотропии, от концентрации. В случае же циклогексанола, анизотропия поляризуемости молекул которого, как было указано выше, незначительна, величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ должна быть существенно меньше, чем в других использованных растворителях, поэтому концентрационная зависимость измеряемой оптической анизотропии не наблюдается.

Малость величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ в циклогексаноне позволяет считать оптическую анизотропию в этом растворителе равной $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$; тогда различие между значениями $\alpha_1 - \alpha_2$, полученными в анизотропном растворителе и в циклогексаноне, можно считать избыточной анизотропией $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ вносимой этим растворителем.

Сведения о числе молекул растворителя, ориентированных относительно сегмента макромолекулы, можно получить из зависимости величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ от Z_s — числа молекул растворителя, приходящихся на один сегмент макромолекулы [11]. Величина Z_s связана с весовой концентрацией полимера C соотношением

$$Z_s = \frac{(1 - C) M_0}{C M_s}, \quad (4)$$

где M_0 и M_s — соответственно молекулярные массы сегмента и растворителя. Значение M_0 мы взяли равным 270 [5].

Зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ от Z_s приведена на рис. 2. Из рис. 2 видно, что величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ сначала растет с увеличением Z_s , а затем достигает насыщения при значениях Z_s , равных числу молекул растворителя, которые могут заполнять первый монослой вокруг сегмента. Отметим, что хотя избыточная анизотропия $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ достигает насыщения при одинаковых Z_s , значения ее различаются, так как различны величины $\beta_1 - \beta_2$.

Считая, что все молекулы в монослое ориентированы относительно полимерной цепи, и используя табличные значения $\beta_1 - \beta_2$ [10], мы можем определить величину $\overline{\cos^2 \theta}$ по начальному наклону зависимости $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ от Z_s , используя соотношение (3). Найденные значения $\overline{\cos^2 \theta}$ приведены во втором столбце таблицы.

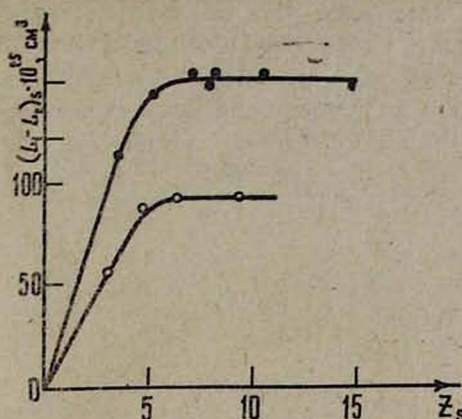


Рис. 2. Зависимость величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ от Z_s . Растворители: $\bigcirc$ — дибутилфталат, $\bullet$ — нитробензол.

Таблица
Ориентация молекул растворителя относительно ПВХ

Растворитель	$\overline{\cos^2 \vartheta}^*$	$\overline{\cos^2 \vartheta}^{**}$
Дибутилфталат	0,13	0,10
Нитробензол	0,17	0,15

* Значения $\overline{\cos^2 \vartheta}$ определены по соотношению (3).

** Значения $\overline{\cos^2 \vartheta}$ определены по соотношению (5).

На рис. 3 приведены инфракрасные спектры образца ПВХ, набухшего в дибутилфталате, в случаях, когда направление колебаний электрического вектора совпадает с направлением растяжения образца и перпендикулярно ему. Как видно из рисунка, полосы поглощения как полимера, так и растворителя обладают существенным ИК дихроизмом. Сравнение величин дихроизма полос поглощения полимера и растворителя позволяет определить степень ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи. Действительно, величина дихроизма $R = \epsilon_{\parallel} / \epsilon_{\perp}$ может быть связана с величинами, характеризующими ориентацию, соотношением [8]

$$\frac{R-1}{R+2} = \frac{3\overline{\cos^2 \alpha} - 1}{2} \cdot \frac{3\overline{\cos^2 \vartheta}_M - 1}{2}, \quad (5)$$

где $\epsilon_{\parallel}$ и $\epsilon_{\perp}$ — коэффициенты поглощения излучения при ориентации электрического вектора параллельно и перпендикулярно направлению растяжения, α — угол между направлением растяжения и полимерной цепью, ϑ_M — угол между полимерной цепью и направлением дипольного момента перехода.

Известно, что дипольный момент перехода полосы 1435 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям группы CH_2 , перпендикулярен на-

правлению макромолекулярной цепи ПВХ [8]. Поэтому сравнение дихроизма полосы 1435 см^{-1} с дихроизмом другой полосы позволяет определить ориентацию момента перехода сравниваемой полосы относительно полимерной цепи. Для определения ориентации молекул растворителя были выбраны полосы 745 см^{-1} и 750 см^{-1} , соответствующие внеплоскостным дефор-

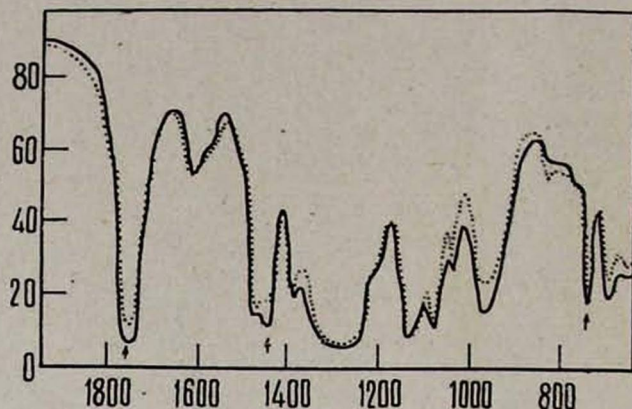


Рис. 3. Спектры поглощения поляризованного инфракрасного излучения системой ПВХ — дибутилфталат. Электрический вектор излучения параллелен (пунктирная кривая) и перпендикулярен (сплошная кривая) направлению растяжения образца.

мационным колебаниям группы CH соответственно для дибутилфталата и нитробензола. Дипольные моменты переходов выбранных полос перпендикулярны плоскости бензольных колец молекул, поэтому определение ориентации этих моментов перехода дает ориентацию бензольных колец молекул растворителя. Значения $\cos^2\theta$ приведены в третьем столбце таблицы.

Степени ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи, определенные разными способами, как следует из таблицы, находятся в хорошем согласии. Это означает, что различие величин оптической анизотропии в разных растворителях обусловлено ориентацией молекул растворителя относительно макромолекул. Таким образом, полученные нами данные доказывают гипотезу о существовании в растворах полимеров ближнего ориентационного порядка и его влиянии на оптические свойства макромолекул.

Ереванский государственный
университет

Поступила 9.IX.1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев. ДАН СССР, 153, 1062 (1963).
2. E. V. Frisman, A. K. Dadivanyan, J. Pol. mer. Sci., C16, 1001 (1967).
3. Э. В. Фрисман, В. Н. Андрейченко. Высокомолекулярное соединение, 4, 1559 (1962).
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах, Изд. Наука, М., 1964.
5. P. Munk. Collection Czechoslovak Commun., 32, 1541 (1965).

6. Л. А. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова. Высокомол. соед., 16Б, 28 (1974).
7. A. K. Dadivanyan. Polymer Preprints, 16, 654 (1975).
8. J. Umemura et al. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 46, 228 (1968).
9. W. Kuhn, F. Grun. Kolloid Zs., 101, 248 (1942).
10. H. A. Stuart. Die. Physik der Hochpolymren, Berlin, Bd 1, 1953.
11. А. К. Дадиванян и др. Высокомол. соед., 17А, 745 (1975).

**ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ ՄԵՐՁԱՎՈՐ ԿՈՂՄՆՈՐՈՇԱՅԻՆ
ԿԱՐԳԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ**

Ա. Կ. ԴԱԴԻՎԱՆՅԱՆ, Հ. Ա. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ռ. Ս. ԱՎՈՅԱՆ,
Ա. Կ. ՄՍԻՆԵՂՅԱՆ, Վ. ՅԱՆ. ԱՂԱՍՍԱՐՅԱՆ

Աշխատանքում դժային ինֆրակարմիր դիֆրակցիայի և ֆոտոառաձգականության մեթոդներով հետազոտվում է լուծիչի մոլեկուլների կողմնորոշումը պոլիմերային շղթաների նկատմամբ պոլիմերիզացիոն-դիրսությունից-հրուստիֆտայատ և պոլիմերիզացիոն-նիտրոբենզոլ սխառնանքում: Որոշված են կողմնորոշման ֆունկցիայի միջին արժեքները: Ցույց է տրված, որ մակրոմոլեկուլների նկատմամբ կարող են կողմնորոշվել միայն պոլիմերային շղթաները շրջապատող մոնոշերտերում գտնվող լուծիչի մոլեկուլները:

OPTICAL AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF SHORT-RANGE ORIENTATIONAL ORDER IN POLYMER SYSTEMS

A. K. DADIVANYAN, H. A. AJRAPETYAN, R. S. AVOYAN,
A. K. MUSHEGHYAN, V. YU. AGASARYAN

The orientation of solvent molecules relative to polymer chains was studied by means of the infrared dichroism and photoelasticity methods. For systems studied the average values of the orientation function were determined. It is shown, that the difference in the values of optical anisotropy is due to the short-range orientational order. It is shown, that only the molecules of the solvent in monolayers surrounding the macromolecule may be oriented relative to the macromolecule.