

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ДИЕНОВЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В РАСТВОРЕ

Е. С. ЕГИЯН, А. В. ГЕВОРКЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский институт полимерных продуктов

Поступило 19 VI 1968

На основании данных по исследованию двойного лучепреломления растворов диеновых макромолекул и их производных (с различной стереоспецифичностью) определены оптическая анизотропия статистического сегмента и мономерной единицы. Показано, что присоединение атомов хлора к двойным связям полидиенов может существенно сказываться на оптической анизотропии и термодинамической жесткости молекулярной цепочки.

Рис. 2, библиографические ссылки 7.

То обстоятельство, что величина (в ряде случаев и знак) оптической анизотропии является чувствительным индикатором структурных изменений в молекулярной цепи, позволяет делать ряд существенных выводов о структуре индивидуальных макромолекул из изменений двойного лучепреломления растворов полимеров в ламинарном потоке [1].

В предлагаемой работе представлены результаты исследования двойного лучепреломления растворов полидиенов и их производных, полученных при различных химических превращениях диенового ряда.

Экспериментальная часть и обсуждение

Измерения двойного лучепреломления растворов проводили с помощью установки, конструкция которой была предложена в [2]. Компенсатором служила слюдяная пластинка $\delta = 0,031$ ($\lambda = 5460 \text{ \AA}$), снабженная полутеневым устройством. Толщина изучаемого слоя жидкости в использованном нами динамооптиметре составляла $l = 10 \text{ см}$, зазор между статором и ротором — $\Delta R = 0,10 \text{ см}$. Термостатирование осуществлялось с помощью термостата У-8.

Разность фаз, возникающая в исследуемом слое жидкости, вычислялась из соотношения $\delta = \sin \delta_0 \sin 2(\chi - \chi_0)$, где δ_0 — разность фаз, создаваемая компенсатором и χ , χ_0 — полутеневые азимуты компенсатора при наличии и отсутствии градиента скорости.

Относительную вязкость растворов определяли в вискозиметре (с висющим уровнем) со временем истечения для бензола $\tau = 112 \text{ сек}$.

Зависимость величины (и знака) оптической анизотропии ($\alpha_1 - \alpha_2$) от свойств применяемого растворителя в настоящее время считается экспериментально установленным фактом (см. напр. [3]); поэтому для точного определения ($\alpha_1 - \alpha_2$) целесообразно пользоваться его значением из измерений в изотропном растворителе. Исходя из этих соображений, для сравнения ($\alpha_1 - \alpha_2$) различных полимеров измерения двойного лучепреломления проводились в одном и том же растворителе*.

Нами исследовались двойное лучепреломление и вязкость растворов полимеров, полученных при хлорировании и гидрохлорировании 1,4-*цис*-полиизопрена (ПИ), 1,4-полихлоропрена (в основном *транс*) (ПХ), а также продуктов присоединения сложно-эфирных групп $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ к *цис*- и *транс*-полидиенам [4] с различной степенью замещенности. Для сравнения использовали также ПИ, ПХ[†] и 1,2,3-политрихлорбутadiен.

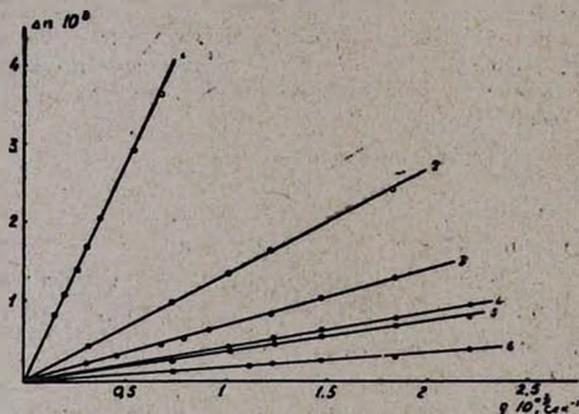


Рис. 1. [Зависимость двойного лучепреломления растворов диеновых макромолекул и их производных в бензоле: 1 — 1,4-*цис*-полиизопрен; 2 — гидрохлорированный полиизопрен; 3 — в основном 1,4-*транс*-полихлоропрен; 4 — хлорированный 1,4-*цис*-полиизопрен; 5 — хлорированный полихлоропрен; 6 — 1,2,3-политрихлорбутadiен.

На рисунках 1 и 2 изображена зависимость величины двойного лучепреломления (Δn) от градиента скорости потока (g) для растворов исследованных полимеров в бензоле.

Учитывая, что показатели преломления исследуемых полимеров n_k и растворителя n_s мало отличаются, т. е. эффект формы практически незначителен для данных систем, сегментную анизотропию ($\alpha_1 - \alpha_2$) можно определить, используя величины Δn и $\eta_{\text{отн}}$ конечных концентраций [5]:

* Однако, строго говоря, возможность влияния термодинамического сродства полимер-растворитель на ($\alpha_1 - \alpha_2$) не исключается.

$$a_1 - a_2 = \frac{45kT}{4n(n_s^2 + 2)^2} \frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\gamma_0(\gamma_{\text{отн.}} - 1)} \quad (1)$$

Значения $\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\gamma_0(\gamma_{\text{отн.}} - 1)}$, а также величины $(a_1 - a_2)$ исследованных полимеров и их химическая структура представлены в таблице. Несравненно большее значение оптической анизотропии 1,2,3-трихлор-ПБ может свидетельствовать о большой термодинамической жесткости его цепей, значительно превосходящих обычные карбоцепные полимеры.

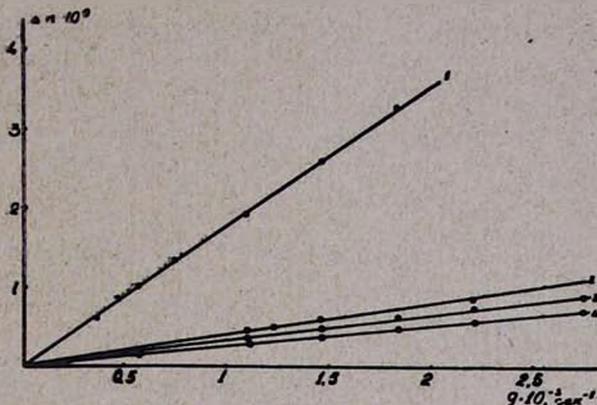


Рис. 2. Зависимость двойного лучепреломления растворов полидиенов замещенных СНСООС₂H₅: 1 — 1,4-*цис*-полибутадиен, 48% замещ.; 2 — 1,4-*транс*-полиизопрен 100% замещ.; 3 — 1,4-*транс*-полиизопрен 60% замещ.; 4 — 1,4-*цис*-полибутадиен 28% замещ.

Известно, что оптическую анизотропию статистического сегмента можно представить через анизотропию мономерного звена и число мономерных единиц S , входящих в него.

$$(a_1 - a_2) = S(a_{\parallel} - a_{\perp}), \quad (2)$$

По этому соотношению можно оценить экспериментальное значение анизотропии $(a_{\parallel} - a_{\perp})_0$, если учесть, что при превращениях диенового ряда образуются жесткие виниловые макромолекулы, значения S которых в большинстве случаев равняются 8. Согласно данным, полученным в работе [6], из измерений $[\eta]_0$ в θ -растворителях значение S для ПХ равняется 2, а для макромолекул *цис*-ПИ принималось равным 3.

При неполном превращении непосредственное определение $a_{\parallel} - a_{\perp}$ (комбинацией со светорассеянием) позволит оценить глубину хлорирования (или гидрохлорирования).

Естественно предполагать, что присоединение эфирных групп СНСООС₂H₅ к двойным связям полидиенов приводит к значительному увеличению жесткости цепи. Однако следует подчеркнуть, что данные, полученные для указанных полимеров, не имеют определенной

Таблица

Оптическая анизотропия статистического сегмента и мономерной единицы диеновых макромолекул и их производных

Полимер	$(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25} \text{ с.м}^3$	$(a_1 - a_2) \cdot 10^{25} \text{ с.м}^3$	Химическая структура
1,4-транс-полихлоропрен (в основном)	5,02	60,7	30,3	$(-\text{CH}_2 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$
Хлорированный полихлоропрен	7,25	87,5	10,9	$(-\text{CH}_2 - \text{CCl}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 -)_n$
1,4-цис-Полиизопрен	4,7	56,2	18,8	$(-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$
Хлорированный полиизопрен	5,56	67,2	8,4	$(-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{Cl}}{ }{\text{C}}} - \text{CCl}_2 - \text{CH}_2 -)_n$
Гидрохлорированный полиизопрен	5,08	61,5	7,7	$(-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{Cl}}{ }{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_m$
1,4-цис-Полибутадиен (28% замещ.)	5,38	65	—	$(-\text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \diagdown \text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \end{array} -)_m$
1,4-цис-Полибутадиен (48%)	4,56	55,2	—	$(-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CHCOOC}_2\text{H}_5}{\diagdown}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_m$
транс-Полиизопрен (~100%)	4,2	50,7	6,3	$(-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CHCOOC}_2\text{H}_5}{\diagdown}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_m$
1,2,3-Политрихлорбутадиен	1,48	179,0	—	$(-\text{CHCl} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{CH}_2 -)_n$

тенденции, ибо, как было показано [4], в случае неполного превращения двойных связей образуются сополимеры $(-\text{CH}_2 - \text{CR} = \text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$ $(-\text{CH} - \text{CR} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \diagdown \text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \end{array} -)_m$ (где $R = \text{H}$ или CH_3) со статистическим

распределением циклопропановых групп, что может привести к различным отклонениям $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от аддитивности [7]. Вопрос оптической анизотропии молекул статистических сополимеров является предметом отдельной публикации.

ԼՈՒՄԻՆԻՅԹՈՒՄ ԳԻՆԵԱՅԻՆ ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՍԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԵՐԿՐԵԿՈՒՄԸ ԵՎ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԱՆԻՋՈՏՐՈՊԻԱՆ

Ե. Ս. ԵՂՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ ԵՎ Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ս. մ փ ո փ ո լ մ

Լուծույթում դիսոլվյալ մակրոմոլեկուլների և նրանց ածանցյալների երկրեկման ուսումնասիրության հիման վրա որոշված է ստատիստիկական սեզմենտի և մոնոմերային օղակի օպտիկական անիզոտրոպիան: Ցույց է տրված, որ տարբեր ստերեոսպինիֆիկ պոլիդիստիկների կրկնակի կապերին $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ էֆիրային խմբերի միացումը զգալիորեն ազդում է մոլեկուլային շղթաների թերմոդինամիկական ճկունության և օպտիկական անիզոտրոպիայի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. „Наука“, Москва, 1964.
2. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, ЖЭТФ, 23, 690 (1952).
3. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев, ДАН СССР, 153, 1062 (1953).
4. И. С. Лишанский, В. А. Цитохцев, Высокомол. соед., 10, 867 (1968).
5. A. Peterlin, J. Polymer. Sci., 12, 45 (1954); Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Красноперова, Высокомол. соед., 1, 597 (1959).
6. А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 195 (1966).
7. Т. М. Бирштейн, В. П. Будтов, Э. В. Фрисман, Н. К. Яновская, Высокомол. соед., 4, 455 (1962).