

БЛИЖНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК И ИК-ДИХРОИЗМ

В. М. АСЛАНЯН, В. Х. ГАРИБЯН, А. К. ДАДИВАНЯН

Исследован ИК-дихроизм ориентированных пленок полихлоропрена, набухших в ряде растворителей. Полученный ИК-дихроизм полос растворителя однозначно свидетельствует об ориентации молекул растворителя относительно полимерных цепей. Показано, что различие значений оптической анизотропии в разных растворителях определяется наличием ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи.

Для объяснения оптических свойств растворов полимеров [1, 2] была выдвинута гипотеза о существовании ближнего ориентационного порядка [3, 4]. Суть ее состоит в том, что в растворе молекулы растворителя, находящиеся в непосредственном контакте с макромолекулой, ориентируются относительно полимерной цепи [3—6]. Экспериментальные результаты, полученные при исследовании ряда оптических и термодинамических свойств растворов полимеров, свидетельствуют в пользу данной концепции [7—13].

Ближний ориентационный порядок должен также проявляться при наблюдении линейного инфракрасного дихроизма собственных полос поглощения растворителя в ориентированных набухших полимерных пленках. Существование ИК-дихроизма является не только прямым доказательством ближнего ориентационного порядка. Линейный ИК-дихроизм выдает также информацию о степени ориентации молекул растворителя относительно оси вытяжки, а следовательно, и относительно полимерных цепей. Исследования следует проводить для образцов с низким содержанием растворителя, поскольку при этом условии эффект должен быть лучше выражен. Следует подчеркнуть, что анализируемая полоса поглощения должна отбираться в той области спектра, в которой полимер прозрачен.

Исследования ИК-дихроизма набухших пленок полихлоропрена проводились на спектрофотометре UR-20 при температуре 25°C. Были исследованы образцы полихлоропрена (ПХП) эмульсионной полимеризации при 10°C (регулятор — трет-додецил меркаптан, инициатор — персульфат калия). Молекулярный вес исходного образца, определенный по характеристической вязкости, составлял $8,5 \cdot 10^5$. Пленки толщиной 150—200 мкм получались выпариванием бензольных растворов ПХП на ртутной подложке. Для очистки растворы предварительно центрифугировались при ускорениях $8 \cdot 10^3 g$. Полученные описанным методом пленки были прозрачными и высокоэластичными в исследуемой области температур. Сшивание полимера достигалось термической обработкой при 120°C. Для плавления надмолекулярных структур образцы в течение нескольких часов подвергались набуханию в хлороформе и затем высушивались. Исчезновение надмолекулярных образований контролировалось по отсутствию двойного лучепреломления в нерастянутых образцах, малоугловому рассеянию рентге-

новских лучей, а также по поляризационно-микроскопическим наблюдениям.

В качестве растворителей использовались толуол, пара-, мета- и орто-ксилол, нафталин. Так как практически все низкомолекулярные растворители летучи, то для получения достоверной информации исследования проводились в разборных кюветах для жидкостей с окошками из KBr . Концентрация растворителя в пленке определялась с помощью закона Ламберта-Бееера, который при использовании поляризованного излучения имеет обычный вид и справедлив для каждой компоненты в отдельности. Для толуола и мета-ксилола определялись дихроичные отношения плоскостных деформационных колебаний скелета и внеплоскостных деформационных колебаний, а для пара-ксилола, орто-ксилола и нафталина — только последние.

Приведем конкретные значения частот колебаний проанализированных нами полос поглощения [14]: толуол — 470 см^{-1} , форма колебаний $\rho(C-H)$, 695 см^{-1} $\rho(C-H)$, 730 см^{-1} $\rho(C-H)$, 1505 см^{-1} $\beta(CCH)$ и 1615 см^{-1} $\beta(CCH)$, $Q(CC)$; пара-ксилол — 490 см^{-1} $\rho(C-H)$ и 790 см^{-1} $\rho(C-H)$; мета-ксилол — 430 см^{-1} $\rho(C-H)$, 690 см^{-1} $\rho(C-H)$, 770 см^{-1} $\rho(C-H)$, 1620 см^{-1} $Q(C-C)$, $\beta(CCH)$; орто-ксилол — 442 см^{-1} $\rho(C-H)$, 745 см^{-1} $\rho(C-H)$; нафталин — 480 см^{-1} $\rho(C-C)$; ПХП — 670 см^{-1} $Q(C-Cl)$. Для полос 1500 см^{-1} , 1615 см^{-1} и 1620 см^{-1} дихроичное отношение $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ больше единицы, в то время как для остальных — меньше единицы (отметим, что D_{\parallel} и D_{\perp} — оптические плотности для случаев, когда излучение поляризовано параллельно и перпендикулярно растяжению). Полученные результаты указывают на преимущественную ориентацию молекул ароматических растворителей вдоль направления растяжения, что является прямым свидетельством существования ближнего ориентационного порядка.

Интересно, что с уменьшением концентрации растворителя наблюдается рост дихроизма (см. рис. 1, 2). Как известно, ориентироваться отно-

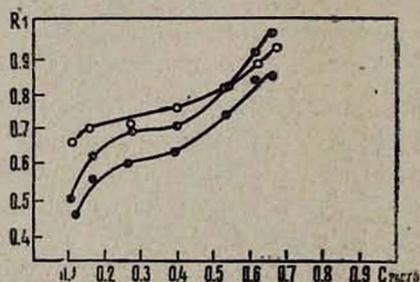


Рис. 1. Зависимость дихроичного отношения от весовой доли толуола для полос: 670 см^{-1} — ●; 695 см^{-1} — ○; 730 см^{-1} — ⊙.

сительно макромолекул может лишь часть растворителя, попадающая в монослой, окружающий полимерную цепь. При высоких концентрациях растворителя в образце благодаря тепловому движению свободных молекул поглощение ИК-излучения, поляризованного во взаимноперпендикулярных направлениях, должно слабо отличаться друг от друга. С уменьшением же концентрации растворителя увеличивается относительное число

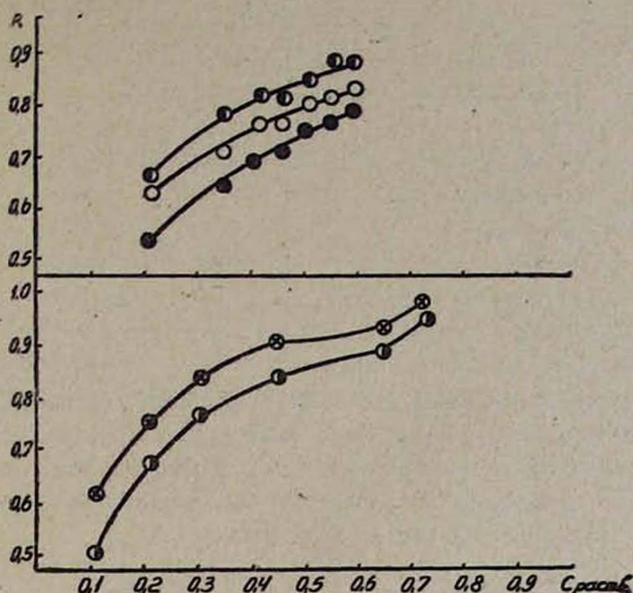


Рис. 2. Зависимость дихроичного отношения от весовой доли мета-ксилола для полос: 670 см^{-1} — \bullet ; 690 см^{-1} — \circ ; 770 см^{-1} — \ominus и пара-ксилола для полос: 670 см^{-1} — \times ; 795 см^{-1} — \oplus .

ориентированных молекул в образце, что приводит к уменьшению дихроичного отношения R для полос растворителя, соответствующих внеплоскостным деформационным колебаниям, обладающих перпендикулярным дихроизмом ($D_{\parallel} < D_{\perp}$). Как видно из рисунков, с уменьшением концентрации растворителя имеет место рост дихроизма и для полос ПХП. Такое поведение может быть объяснено тем, что присутствие растворителя в пленке как бы «растворяет» узлы сетки, образованные нехимическими связями (перехлесты, перепутывание цепи). Это, понятно, может привести к увеличению подвижности и уменьшению ориентации ПХП цепей.

Одновременное измерение дихроичного отношения R и напряжения σ , развиваемого в деформируемом образце, позволяет определить степень ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи. Действительно, сравнение выражений для R и σ приводит к соотношению [15] (численное значение $\sigma = (1 \div 3) 10^8$ дин/см²):

$$\frac{R-1}{R+2} = \frac{\sigma (3 \cos^2 \vartheta_M - 1)}{10 k T N_s}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, N_s — число статических сегментов в единице объема, ϑ_M — угол между направлением момента перехода и сегментом.

Значения $\cos^2 \vartheta_M$, вычисленные по данным деформационных внеплоскостных колебаний с использованием соотношения (1), приведены в таблице. Там же приведены вычисленные по данным оптической анизотропии значения $\cos^2 \vartheta$, где ϑ — угол между направлением перпендикуляра к плоскости ароматического кольца и статистического сегмента.

Таблица

Растворитель	$\cos^2 \theta_M$	$\cos^2 \theta$
толуол	0,24	0,27
пара-ксилол	0,26	0,25
мета-ксилол	0,27	0,28
бромбензол	0,28	0,29
нафталин	0,28	—
α -бромнафталин	—	0,27
α -метилнафталин	—	0,28

Как видно из таблицы, значения $\cos^2 \theta_M$ и $\cos^2 \theta$, рассчитанные разными методами, хорошо согласуются. Этот факт свидетельствует о том, что наблюдаемое различие анизотропии поляризуемости макромолекул в разных растворителях полностью определяется наличием ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи.

Ереванский государственный
университет

Поступила 10.VII.1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман и др. Высокомол. соед., 4, 1559, 1564 (1962); 6, 341 (1964).
2. Т. И. Гармонова. Вестник ЛГУ, сер. физ.-хим., 22, 72 (1962).
3. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев, ДАН СССР, 153, 1062 (1963).
4. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян. Высокомол. соед., 8, 1959 (1966).
5. А. К. Дадиванян и др. Сб. Межмолекулярные взаимодействия в конденсированных средах, Киев, 1974, стр. 146.
6. А. К. Дадиванян и др. Высокомол. соед., 17, 745 (1975).
7. K. Nagai. J. Chem. Phys., 47, 4690 (1967).
8. A. N. Gent, T. H. Kuan. J. Polymer Sci., A-2, 9, 927 (1971).
M. Fukuda, G. L. Wilkes, R. S. Stein. J. Polymer Sci., A-2, 9, 1417 (1971).
9. А. А. Тазер и др. Высокомол. соед., 11, 2454 (1971).
10. В. М. Асланян и др. Сб. Межмолекулярные взаимодействия в конденсированных средах, Киев, 1974, стр. 152.
11. G. Kuntziko, M. Kintyoshi. Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 1554 (1973).
12. C. Booth, C. Y. Devoy. Polymer, 12, 309 (1971).
13. H. Shih, P. Y. Flory. Macromolecules, 5, 76 (1972).
14. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул, Изд. Наука, М., 1970.
15. V. Shindo, R. S. Stein. J. Polymer Sci., A-2, 7, 2115 (1969).

ՄԵՐՁԱՎՈՐ ԿՈՂՄԵՆՈՐՈՇԱՅԻՆ ԿԱՐԳԸ ԵՎ ԻԿ-ԴԻԽՐՈՒՉՄԸ

Վ. Մ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Վ. Խ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ա. Կ. ԴԱԴԻՎԱՆՅԱՆ

Հետազոտված է մի շարք լուծիչներում ուռճեցված պոլիբրոմպրենային ուղորդված թաղանթների ԻԿ-դիքրոսիզմը: Լուծիչի շերտերի համար ստացված ԻԿ-դիքրոսիզմը միարժեքորեն վկայում է պոլիմերային շղթայի նկատմամբ լուծիչի մոլիկուլների ուղորդվածության մասին:

Ցույց է տրված, որ օպտիկական անիզոտրոպիայի արժեքների տարբերությունը տարբեր լուծիչներում պայմանավորված է պոլիմերային շղթայի նկատմամբ լուծիչի մոլեկուլների ուղղորդվածությամբ:

SHORT-RANGE ORIENTATIONAL ORDER AND INFRARED DICHROISM

W. M. ASLANYAN, W. Kh. GARIBYAN, A. K. DADIVANYAN

The infrared dichroism of oriented swollen samples of PCP is studied. It is shown, that solvent molecules are oriented with respect to polymer chains. It is shown, that the difference in the optical anisotropy of macromolecules in various solvents is caused by the orientation of solvent molecules with respect to polymer chains.