

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКУЮ ВЯЗКОСТЬ И РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

А. В. ГЕВОРКЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН, А. Г. МЕЛКОНЯН

В статье рассматривается влияние природы растворителя (в термодинамическом отношении) на характеристическую вязкость $[\eta]$ и размеры макромолекул $(\bar{h}^2)^{1/2}$ 5 узких фракций полихлоропрена (наирит II) в интервале молекулярных весов $(0,64 \div 2,85) \cdot 10^6$.

С увеличением межмолекулярного взаимодействия звеньев клубка с растворителем (A_2) размеры макромолекул возрастают 1,5—2 раза по сравнению с их величиной в θ -точке ($A_2=0$).

Найдены уравнения, связывающие $[\eta]$ и $(\bar{h}^2)^{1/2}$ с молекулярным весом \bar{M}_w для толуола, дихлорэтана, хлороформа и диоксана.

При равных значениях степени полимеризации z размеры макромолекул в растворе определяются степенью гибкости молекулярных цепей и их взаимодействием с растворителем. Поэтому изучение (в данном случае светорассеяния и вязкости) одного и того же образца полимера в различных растворителях представляет определенный интерес с точки зрения характеристики влияния термодинамических параметров межмолекулярного взаимодействия (A_2) на размеры макромолекул, возмущенных в различных растворителях в разной степени [1].

С этой целью нами исследовался полихлоропрен, макромолекула которого обладает большой степенью свернутости (термодинамической гибкостью) молекулярных цепей [2].

Результаты и их обсуждение

Исходный образец полимера (наирит II), полученный эмульсионной полимеризацией при 40°C , был расфракционирован методом дробного осаждения из 1% бензольного раствора метанолом. Были выделены 22 узкие фракции, из высокомолекулярной части которых в настоящей работе использованы 5. Монодисперсность выделенных фракций была проверена турбидиметрическим титрованием. Размеры макромолекул и молекулярные веса определяли на визуальной круговой нефелометрической установке [3] методом асимметрии светорассеяния [4] и двойной экстраполяцией (метод Зимма) [5]. При исследовании использовался неполяризованный монохроматический пучок света с $\lambda = 5460 \text{ \AA}$, а в качестве стандарта для определения приведенной интенсивности R_0 был выбран тщательно очищенный, криоскопически чистый бензол, $R_{90^\circ} = 16,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Светорассеяние и вязкость фракций определяли в растворителях: диоксан, дихлорэтан, толуол, хлороформ, а для П^B-фракций также в бензоле, четыреххлористом углероде и идеальном (θ)-растворителе (смесь 82,45% бензол +

+ 17,55% метанол) при $T = 21^\circ\text{C}$ [6]. Перед измерением светорассеяния растворы всех фракций очищались от пыли фильтрованием и 40—45-минутным центрифугированием в поле ускорения 20000g. Растворители очищались многократной перегонкой и фильтрованием через стеклянный фильтр № 4. Критерием их чистоты служило отсутствие ассиметрии светорассеяния.

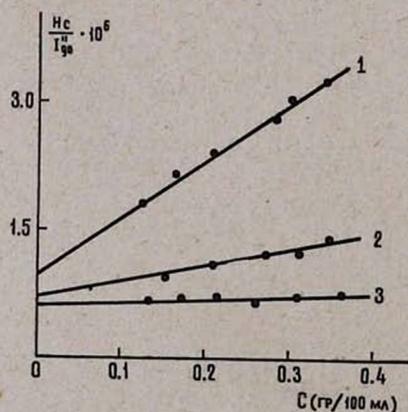
Инкремент показателя преломления растворов определялся на рефрактометре ИРФ-23. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

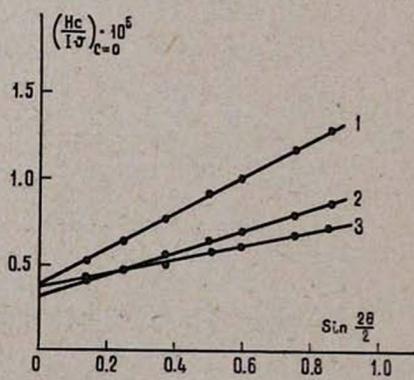
Результаты рефрактометрических измерений использованных растворителей и инкременты показателя преломления полихлоропрена в них

Растворители	n_0	$\frac{dn}{dc}$
Бензол	1,50147	0,053
Диоксан	1,42476	0,138
Дихлорэтан	1,44695	0,116
Ф-растворитель	1,46872	0,080
Толуол	1,49863	0,056
CCl_4	1,46234	0,104
Хлороформ	1,44568	0,127

Характеристическую вязкость [7] растворов фракций определяли в модифицированных вискозиметрах типа Бишофа (с висячим уровнем). Поправка на кинетическую энергию (для всех растворителей) была мала и не вводилась. Все измерения вязкости растворов проводились при $T = 20^\circ\text{C}$ с термостатированием до $0,1^\circ$. Результаты измерений представлены в табл. 2, на рис. 1—кривые светорассеяния для П^Б-фракций. Как видно из таблицы, воспроизводимость при определении средневесового молекулярного веса \bar{M}_w лежит в пределах погрешности эксперимента (5—8%).



а



б

Рис. 1. Кривые зависимости $\frac{Hc}{I_{90}}$ от c (а) и $\left(\frac{Hc}{I_0}\right)_{c=0}$ от $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ (б) для П^Б-фракции полихлоропрена в растворах: 1—в толуоле, 2—в дихлорэтане, 3—в диоксане.

Зависимости характеристической вязкости фракций $[\eta]$ и размеров макромолекул $(\bar{h}^2)^{1/2}$, в исследованных растворителях от молекулярного веса \bar{M}_w (в двойном логарифмическом масштабе) приведены на рис. 2. Как видно из рисунков, точки вполне удовлетворительно (в пределах ошибки эксперимента) укладываются на прямой и могут быть описаны уравнениями:

$$[\eta] = 9,22 \cdot 10^{-5} \bar{M}_w^{0,74};$$

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = 0,33 \bar{M}_w^{0,59} \text{ \AA} \text{ (толуол);}$$

$$[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,67};$$

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = 0,43 \bar{M}_w^{0,56} \text{ \AA} \text{ (дихлорэтан);}$$

$$[\eta] = 5,13 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,59};$$

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = 0,60 \bar{M}_w^{0,53} \text{ \AA} \text{ (хлороформ);}$$

$$[\eta] = 9,12 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,54};$$

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = 0,69 \bar{M}_w^{0,51} \text{ \AA} \text{ (диоксан);}$$

NA-6768

где экспоненты удовлетворяют условиям

$$[\eta] \sim M^a \text{ и } (\bar{h}^2)^{1/2} \sim M^{\frac{1+a}{3}}. \quad (2)$$

Здесь $a = \frac{1+3\varepsilon}{2}$, отсюда значения ε , обусловленные взаимодействием дальнего порядка (объемными эффектами) в полимерной цепочке, равны соответственно: $\varepsilon = 0,16$; $0,11$; $0,07$ и $0,02$. Теоретическое значение его лежит в пределах $0 \leq \varepsilon \leq 0,2$ [7].

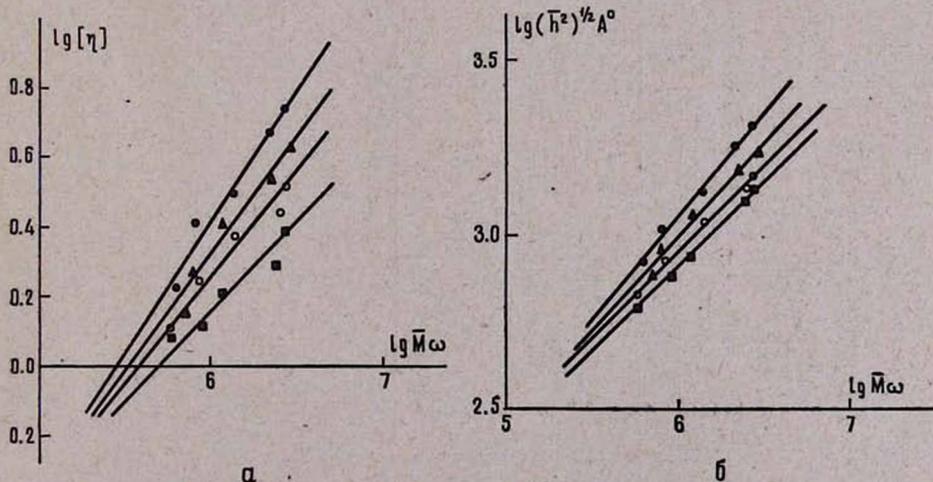


Рис. 2.—Зависимость $\lg[\eta]$ (а) и $\lg(\bar{h}^2)^{1/2}$ (б) от $\lg \bar{M}_w$ для фракций полихлоропрена в растворах: ●—в толуоле, ▲—в дихлорэтане, ○—в хлороформе, ■—в диоксане.

Таблица 2

Результаты измерений светорассеяния и вязкости фракций полихлоропрена в различных растворителях

№	Толуол				Бензол				Диоксан				ϑ -растворитель	
	$[\eta]$ дЛ/гP	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ Å	$[\eta]$ дЛ/гP	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ Å	$[\eta]$ дЛ/гP	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ Å	$[\eta]$ дЛ/гP	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ Å
П ^B	5,35	2,69	3,3	2070	5,67	2,98	3,60	2150	2,4	2,74	0,15	1390	2,08	1314
III	4,71	2,27	3,6	1810	—	—	—	—	1,95	2,51	0,17	1250	—	—
V	3,10	1,38	4,1	1330	—	—	—	—	1,64	1,19	0,25	890	—	—
IX	2,58	0,842	4,7	1040	—	—	—	—	1,30	0,913	0,42	775	—	—
XIII	1,65	0,653	4,9	836	—	—	—	—	1,22	0,602	0,54	614	—	—

Продолжение таблицы 2

№	Четыреххлористый углерод				Дихлорэтан				Хлороформ			
	$[\eta]$ дЛ/гP	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ Å	$[\eta]$ дЛ/гP	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ Å	$[\eta]$ дЛ/гP	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ Å
П ^B	4,74	2,86	2,1	1960	4,26	3,02	0,84	1750	3,23	2,80	0,42	1480
III	—	—	—	—	3,48	2,36	1,00	1560	2,80	2,56	0,47	1390
V	—	—	—	—	2,58	1,21	1,24	1150	2,35	1,40	0,63	1110
IX	—	—	—	—	1,88	0,82	1,56	887	1,72	0,872	0,80	854
XIII	—	—	—	—	1,40	0,68	1,86	772	1,30	0,584	1,07	677

Малое значение α (или ε) для системы полихлоропрен-диоксан свидетельствует об энергетической невыгодности контактов полимер-растворитель, что, естественно, обуславливает сравнительно небольшие размеры клубков полихлоропрена в данном растворителе (термодинамически плохом).

На рис. 3 изображено влияние „объемных эффектов“ на универсальную постоянную Флори Φ для П^В-фракции полихлоропрена. С улучшением качества растворителя (в термодинамическом отношении) Φ убывает вследствие неоднородного разбухания клубка.

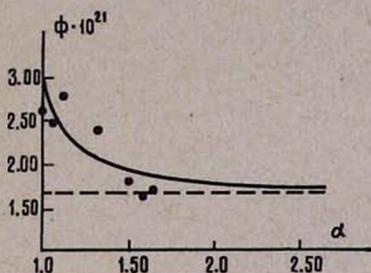


Рис. 3. Зависимость коэффициента Φ от коэффициента набухания клубков α . Сплошная кривая—теоретическая зависимость [7], пунктир—ее асимптота, ●—полихлоропрен ($\bar{M}_w = 2,85 \cdot 10^6$) в различных растворителях.

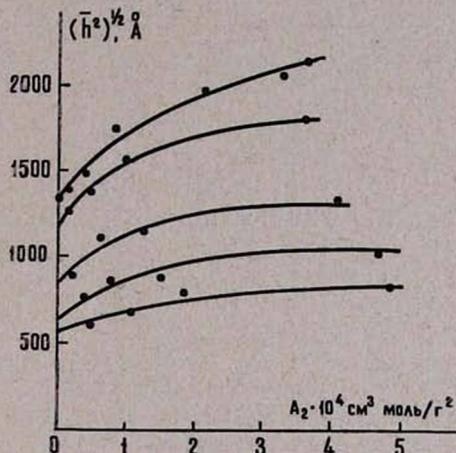


Рис. 4. Зависимость размеров клубков $(\bar{h}^2)^{1/2}$ от Второго вириального коэффициента A_2 для фракций полихлоропрена в различных растворителях.

На рис. 4 приведена зависимость размеров клубков от второго вириального коэффициента A_2 для фракций полихлоропрена в различных растворителях. Из рис. видно, что имеет место полная корреляция между размерами клубков $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и величиной второго вириального коэффициента. При увеличении A_2 до $4-5 \cdot 10^{-1}$ размеры макромолекул увеличиваются $\sim 1,5-2$ раза по сравнению с их величиной в идеальном растворителе, что, очевидно, обусловлено усилением термодинамического взаимодействия сегментов (звеньев) клубка с растворителем.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы светорассеяние и вязкость 5 узких фракций полихлоропрена в различных растворителях в интервале молекулярных весов $(0,64 \div 2,85) \cdot 10^6$.

2. Обработкой экспериментальных данных для данного полимергомологического ряда найдены уравнения, связывающие $[\eta]$ и $(\bar{h}^2)^{1/2}$ с молекулярным весом \bar{M}_w для толуола, дихлорэтана, хлороформа и диоксана.

3. При увеличении межмолекулярного взаимодействия полимер-растворитель (A_2) размеры макромолекул возрастают до $1,5-2$ раз по сравнению с их величиной в θ -точке ($A_2 = 0$).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Flory, Principles of the Polymer Chemistry, N. Y., 1953. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. „Наука“, М. (1964).
2. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, серия хим. наук, 17, 5, 483 (1964), 18, 600 (1965).
3. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808 (1959).
4. В. Н. Цветков, К. Э. Фаттахов, О. В. Калистов, ЖЭТФ, 26, 351 (1954). В. Е. Эскин, Успехи физ. наук, 82, 649 (1964).
5. В. Н. Зитт, J. Chem. 16, 1099 (1948).
6. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, ДАН АрмССР, 41, 36 (1965).
7. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолеку. соед., 1, 996 (1959), ЖТФ, 29, 1117 (1959).

ԼՈՒԾԻԶԻ ԲՆՈՒՅԹԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԽԱՐԱԿՏԵՐԻՍՏԻԿ
ՄԱՇՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼԻ ՉԱՓԵՐԻ ՎՐԱ

Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Աշխատանքում ուսումնասիրված է պոլիբլորոպրենի 5 նեղ ֆրակցիաների լուսա-
ցրումը և մածուցիկությունը տարբեր լուծիչներում, մոլեկուլայր կշիռների խտեղվումը
(2,85—0,64)·10⁶: էքզպիրիմենտալ աշխատանքների մշակումը թույլ է տալիս դրելու հե-
տևյալ հավասարումները.

$$[\eta] = 9,22 \cdot 10^{-5} \bar{M}_w^{0,74};$$

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = 0,33 \bar{M}_w^{0,59} \text{ \AA}. \quad (\text{տոլուոլ})$$

$$[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,67}; \quad (\bar{h}^2)^{1/2} = 0,43 \bar{M}_w^{0,56} \text{ \AA}. \quad (\text{դիբրոմբեն})$$

$$[\eta] = 5,13 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,59}; \quad (\bar{h}^2)^{1/2} = 0,60 \bar{M}_w^{0,53} \text{ \AA}. \quad (\text{քլորոֆորմ})$$

$$[\eta] = 9,12 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,54}; \quad (\bar{h}^2)^{1/2} = 0,69 \bar{M}_w^{0,51} \text{ \AA}. \quad (\text{դիքսան})$$

Երկրորդ զիբրալ զործակցի (A_2) մեծացմանը զուգընթաց մակրոմոլեկուլի շափերը
մեծանում են 1,5—2 անգամ, համեմատած նրա շափերի հետ, երբ $A_2=0$ և $\alpha=1$ (իդեա-
լական լուծիչ):

EFFECT OF THE SOLVENT NATURE UPON INTRINSIC VISCOSITY AND MACROMOLECULE SIZE POLYCHLOROPRENE

by A. V. GEVORKIAN, R. V. BAGDASARIAN, L. G. MELKONIAN

The paper deals with the effect of the nature of the Solvent (with respect to thermodynamics) upon intrinsic viscosity $[\eta]$ and size of macromolecules $(\bar{h}^2)^{1/2}$ of five narrow fractions of polychloroprene (nairit II) in the molecular weight range of (0,64—2,85)·10⁶.

As the intermolecular interaction of the coil with the solvent (A_2) increases, the size of macromolecules increases ~ 1,5—2 times as compared to the size at the 0 point ($A_2=0$). Equations are derived to connect $[\eta]$ and $(\bar{h}^2)^{1/2}$ with the molecular weight M_w for toluene, dichloroethane, chloroform and dioxan.