

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАЗМЕРЫ МОЛЕКУЛ ПОЛИХЛОРОПРЕНА В РАСТВОРЕ

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

В работе исследована температурная зависимость размеров клубков 2 фракций полихлоропрена (с молекулярными весами $\bar{M}_w = 3,68 \cdot 10^5$ и $2,1 \cdot 10^5$) в смешанном растворителе (бензол+метанол). В сравнительно небольшом температурном интервале (от 21 (θ-точка) до 54°C) размеры макромолекул возрастают на 20—30% по сравнению с их величиной в θ-растворителе.

Изучение размеров изолированных макромолекул в настоящее время проводится с целью: а) выяснения зависимости размеров от молекулярного веса и б) влияния термодинамического взаимодействия полимера с растворителем и температуры на размеры макромолекулы. По первому вопросу имеется довольно много экспериментальных данных, однако второй вопрос весьма мало изучен.

В настоящей работе рассматривается влияние температуры в интервале (от 21 (θ-точка) [1] до 54°C) на размеры макромолекул двух узких фракций полихлоропрена. Изменение размеров фиксировалось по величине характеристической вязкости растворов $[\eta]$ согласно [2]

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M}, \quad (1)$$

которая более чувствительна к изменению размеров клубков, нежели асимметрия светорассеивания, пропорциональная $\bar{h}^2$.

Результаты и их обсуждение

Исследуемый образец полихлоропрена был получен методом эмульсионной полимеризации при 40°C и расфракционирован на 22 фракции из 1% бензольного раствора метанолом. Для настоящей работы были использованы фракции 15 и 18, с молекулярными весами соответственно $\bar{M}_w = 3,68 \cdot 10^5$ и $2,1 \cdot 10^5$ (определены согласно [1]). Для измерений использовались криоскопически чистый бензол и тщательно обезвоженный и очищенный перегонкой метанол.

Перед измерением растворы, а также растворитель и осадитель, фильтровались через стеклянный фильтр № 2.

Характеристические вязкости растворов $[\eta]$ определялись модернизированным вискозиметром типа Бишофа (с висязим уровнем) со временем истечения растворителя в θ-точке ($T = 21^\circ\text{C}$, смесь: 82,45% бензол + 17,55% метанол (1)) ~ 200 сек. Расчет показал, что поправка на кинетическую энергию мала и поэтому ею пренебрегли. Результаты измерений представлены на рис. 1. Коэффициент k' в уравнении Хаггинса [3]

$$\frac{\eta_{yg}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c + \dots \quad (2)$$

(k' характеризует гидродинамическое взаимодействие макромолекул в данной системе полимер-растворитель) в θ -точке для обеих фракций равен $\sim 0,60$. С увеличением температуры значение его падает до 0,15 (при 54°C). Это вполне естественно, так как можно ожидать, что величина k' будет тем больше, чем хуже (в термодинамическом отношении) растворитель для данного полимера, поскольку вероятность случайных контактов макромолекул в таком растворителе больше, чем в хорошем [4]. Заметим, что параметр k' чувствителен и к сдвиговому напряжению, при котором производится измерение, что в свою очередь значительно усложняет проведение и интерпретацию результатов опыта. Так что попытки извлечь информацию о структуре макромолекул (например, разветвленность), что нередко делается в литературе, из измерений k' недостаточно убедительны, поскольку теория этого вопроса пока окончательно не разработана.

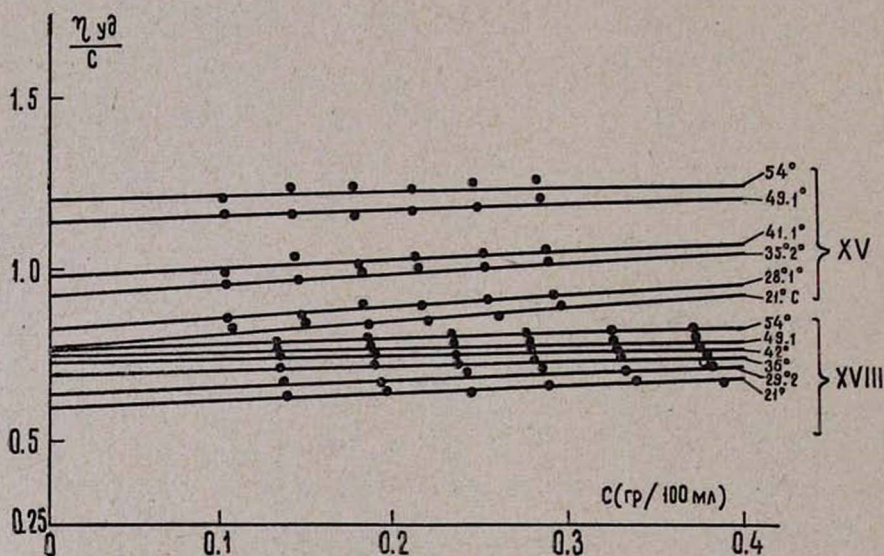


Рис. 1. Зависимость $\frac{\eta_{yg}}{c}$ при различных температурах от C для фракций полихлорпрена в смешанном растворителе (бензол + метанол).

Изменение температуры по-разному сказывается на размерах клубков $(\bar{M}^2)^{1/2}$ в хороших и плохих растворителях. На рис. 2 изображены результаты измерения характеристической вязкости $[\eta]$ для двух фракций полихлорпрена от температуры. Резкое увеличение набухания клубка, вследствие улучшения качества растворителя повышением его температуры, приводит к росту размеров макромолекулы. Это, несомненно, объясняется усилением (в термодинамическом отношении) взаимодействия полимер-растворитель, которое является преобладающим в отличие от случая хороших растворителей по сравнению с близкодействием („скелетного“ эффекта) в полимерной цепи.

Надо отметить, что в неидеальных растворителях с ростом температуры изменяется как ближнее, так и дальнее действие, что значительно усложняет интерпретацию получаемых результатов.

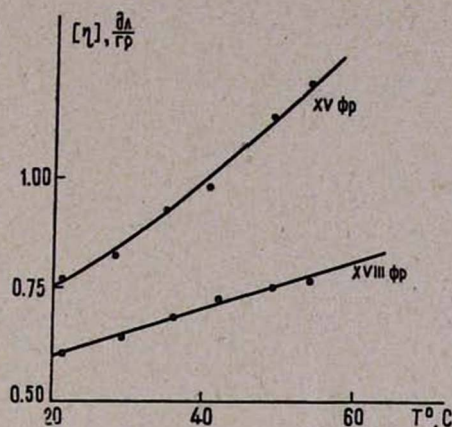


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от температуры.

Гидродинамические размеры клубков полихлоропрена можно оценить, используя соотношение (1). Соответственно для фракций 15 и 18 получаем $(\bar{h}^2)^{1/2} = 464 \text{ \AA}$ и $354 \text{ \AA}$.

С улучшением качества растворителя (в данном случае повышением его температуры) неоднородное разбухание клубка, влияя на характер распределения сегментов (звеньев) внутри клубка, приводит к уменьшению значения Φ от $2,86 \cdot 10^{21}$ до $1,68 \cdot 10^{21}$, что в настоящее время считается экспериментально установленным и теоретически обоснованным фактом [5, 6]. Значение коэффициента Φ для большого числа хороших растворителей в среднем оказалось равным $2,1 \cdot 10^{21}$ [7]. С учетом этого при $T = 54^\circ\text{C}$ для изученных фракций полихлоропрена соответственно получаем $(\bar{h}^2)^{1/2} = 596 \text{ \AA}$ и $425 \text{ \AA}$. Таким образом, при сравнительно не очень большом температурном интервале размеры клубков увеличиваются по сравнению с их величиной в идеальном растворителе на $\sim 20\text{--}30\%$, что обусловлено осмотическим эффектом —

увеличение степени растяжения клубка $\alpha = \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{(\bar{h}^2)_0^{1/2}}$ (в данном случае 1,20 и 1,28) при усилении термодинамического взаимодействия полимер—растворитель. Роль „объемных эффектов“ особенно велика для первой фракции (рис. 2). В самом деле, именно для длинных и гибких полимерных цепей далекие атомы могут случайно (в результате теплового движения молекул) сблизиться на расстояние порядка их ван-дер-ваальсовых радиусов. Это и приводит к отклонению от гауссовой функции распределения для расстояний между концами цепи, увеличивая тем самым относительную вероятность больших расстояний [8].

ВЫВОДЫ

1. Исследовано изменение размеров макромолекул двух узких фракций полихлоропрена в растворе по величине характеристической вязкости $[\eta]$ в зависимости от температуры.

2. В небольшом температурном интервале (от $T = 21$ (θ-точка) до 54°C) размеры клубков возрастают на 20—30% по сравнению с их размерами в θ-растворителе.

ВНИИПолимер

Поступила 4 октября 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, ДАН АрмССР, 41, 36 (1965).
2. P. J. Flory, T. J. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904 (1951).
3. M. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716 (1942).
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Из-во "Наука" М. (1964).
5. О. Б. Птицын, УФН, 69, 371 (1959).
6. W. Krigbaum, D. Carpenter, J. Phys. Chem., 59, 1166 (1955).
7. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолекулярное соединение, 1, 966 (1959), ЖТФ, 29, 1117 (1959).
8. P. Flory, Principles of the Polymer Chemistry, N. Y. 1953.
9. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, М.—Л. (1959).

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

ՋԵՐՄԱՆԱՍԻՃԱՆԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ
ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼԻ ՉԱՓԵՐԻ ՎՐԱ ԼՈՒԾՈՒՅՐՈՒՄ

Այնպիսի ժառանգական մեջ հետազոտված է պոլիքլորոպրենի երկու ֆրակցիաների (մոլեկուլային կշիռներով համապատասխանաբար $2,1$ և $2,68 \cdot 10^5$) մակրոմոլեկուլների չափերի փոփոխությունը՝ կախված լուծիչի ջերմաստիճանից: Ջերմաստիճանային ոչ մեծ միջակայքում 21°C (իզոալալան լուծիչ) մինչև 54°C , մոլեկուլային կշիռների չափերը ավելանում են 20—30%-ով և լուծիչում նրանց ունեցած չափերի նկատմամբ:

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON POLYCHLOROPRENE
MACROMOLECULE SIZE IN SOLVENT

by A. V. GEVORKIAN, R. V. BAGHDASSARIAN, Z. G. MELKONIAN

The temperature dependence of the coil size of two fractions of polychloroprene (with molecular weights $M_w = 3.68 \cdot 10^5$ and $2,1 \cdot 10^5$ respectively) in a mixed solvent (benzene and methanol) is investigated in the paper.

Over a comparatively small temperature range (from 21° (θ point) to 54° the sizes of macromolecules increase by ~20—30% as against their values in a θ-solvent.