

## О КОНФОРМАЦИОННЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИХЛОРОПРЕНА В РАСТВОРАХ

А. В. ГЕВОРКЯН

В настоящей статье представлены некоторые конформационные и термодинамические параметры макромолекул полихлоропрена. Экспериментальные данные позволяют вычислить для него  $\eta = \overline{\cos \varphi} = 0,36$  и высоту потенциального барьера  $U_0 = 1,25 \cdot \text{ккал/моль}$ . Показано, что для системы полихлоропрен- $\text{CCl}_4$  имеет место  $\frac{x^2 - x^3}{\sqrt{M}} = \text{const}$ . Рассчитан параметр межмолекулярного взаимодействия полимер-растворитель  $\psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right)$  в различных растворителях (бензол, толуол,  $\text{CCl}_4$ , дихлорэтан, хлороформ и диоксан) для фракций полихлоропрена с  $\overline{M}_w = 2,85 \cdot 10^6$ .

Исследование структуры и свойств индивидуальных макромолекул занимает важное место в современной физике полимерных веществ. Накопление экспериментального материала в этой области служит для апробирования и дальнейшего развития существующих термодинамических и статистических теорий изолированных макромолекул в растворе, а также объяснения ряда важных особенностей их поведения.

В настоящей работе рассматриваются некоторые конформационные и термодинамические свойства макромолекул полихлоропрена, изученные [сопоставлением светорассеяния и вязкого течения разбавленных растворов фракций полихлоропрена в различных растворителях [1-5].

Специфические конформационные свойства макромолекул объясняются их гибкостью, связанной с наличием большого числа внутренних степеней свободы, обусловленных вращением вокруг единичных связей [6, 7].

Однако в действительности в реальных полимерных цепях вращение звеньев в определенной степени заторможено, что впервые было рассмотрено в работе Бреслера и Френкеля [8]. Причиной этого является отталкивание между [атомами или группами цепи с перекрывающимися электронными оболочками (так называемые „скелетные“ эффекты или взаимодействия ближнего порядка). С этой точки зрения определение размеров макромолекул в идеальном растворителе  $(\overline{h^2})_0^{1/2}$  и степени полимеризации (молекулярного веса) дает возможность вычислить  $\eta = \overline{\cos \varphi}$  и судить о характере внутреннего вращения в цепи.

Для карбоцепных полимеров статистическая теория приводит к следующему выражению

$$\bar{h}_{\text{св. врш.}}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta}, \quad (1)$$

где  $\vartheta$  — валентный угол цепи;  $N$  — число звеньев с длиной  $l$ . С другой стороны, в случае заторможенного вращения [6]

$$\bar{h}_{\text{св. врш.}}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta}, \quad (2)$$

где  $\eta = \overline{\cos \varphi}$  — средняя величина косинуса угла вращения звена цепи.

Измерение светорассеяния для полихлоропрена в идеальном растворителе дает  $(\bar{h}^2)_{\text{св. врш.}}^{1/2} / (\bar{h}^2)_{\text{св. врш.}}^{1/2} = 1,4 - 1,5$ .

Из уравнений (1) и (2) получаем

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = 0,36, \text{ или } \varphi \approx 70^\circ.$$

Укажем, что для макромолекул винильного ряда  $\varphi \approx 50^\circ$  (см., например, [9]).

Используя значение  $\eta$ , для полихлоропрена можно приблизительно определить также высоту энергетического барьера в схеме крутильных колебаний макромолекул. Согласно [8, 10],

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \frac{\int_0^\pi \cos \varphi e^{-\frac{U_0}{2kT}(1-\cos \varphi)} \sin \varphi d\varphi}{\int_0^\pi e^{-\frac{U_0}{2kT}(1-\cos \varphi)} \sin \varphi d\varphi} = L\left(\frac{U_0}{2kT}\right), \quad (3)$$

где  $L(a)$  — функция Ланжевена. Для случая  $a \gg 1$

$$\frac{1 + \eta}{1 - \eta} \approx 2a = \frac{U_0}{kT}. \quad (4)$$

Таким образом, для полихлоропрена при  $T \approx 300^\circ \text{K}$

$$U_0 = 1,25 \text{ ккал/моль.}$$

Значение  $\eta$  можно сравнить с результатами работы для полидиена линейного строения [11]

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \frac{1 + \eta_{\text{эфф.}}}{1 - \eta_{\text{эфф.}}}. \quad (5)$$

В случае смешанной цепочки с относительным содержанием цис- и транс-конфигураций соответственно,  $p$  и  $1-p$

$$\eta_{\text{эфф.}} = p\eta_{\text{эфф.}}^{\text{цис-}} + (1-p)\eta_{\text{эфф.}}^{\text{транс-}} \approx 0,64 - 0,44 p. \quad (6)$$

С учетом микроструктуры цепи для полихлоропрена ( $\sim 10\%$  цис-), получаем  $\varphi \approx 0,60$ , т. е. примерно в 1,5 раза больше экспериментально найденного его значения. Это, очевидно, связано с тем, что количественные расчеты, приведенные в работе [11], не совсем строгие, в

частности автором игнорируется различие  $\gamma$  для трех единичных связей в диеновой цепи, которые в случае полихлоропрена (а также и для полиизопрена) могут быть несколько различными.

Более строгие расчеты для полидиеновой цепи показывают, что транс-изомеру соответствует очень плоская потенциальная яма для крутильных колебаний вокруг обеих единичных связей, соседних с двойными [12]. Эти колебания, очевидно, обуславливают большую часть гибкости цепей 1,4 полидиенов, в частности полихлоропрена.

Причем, если для цис-полидиена корреляция между внутренними вращениями в соседних мономерных единицах играет существенную роль, то в транс-цепи ею можно пренебречь. Именно этим объясняется тот факт, что размеры макромолекул полихлоропрена (в основном транс-конфигурации присоединения 1,4) в растворе ближе к размерам, вычисленным для случая свободного вращения  $\bar{h}_{\text{св. врш.}}^2$ . Измерения размеров клубков полихлоропрена в идеальном растворителе  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  позволяют вычислить для него длину статистического сегмента Куна

$$A = \frac{\bar{h}^2}{L} = 11,7 \text{ \AA} \text{ и число мономерных единиц в нем } S = 2,3 [3].$$

Именно с этой точки зрения и надо рассматривать сравнительно умеренный рост размеров макромолекул полихлоропрена при усилении межмолекулярного взаимодействия сегментов клубка с растворителем (варьированием природы и температуры растворителя) [4, 5]. При увеличении термодинамического параметра межмолекулярного взаимодействия полимер-растворитель  $A_2$  до  $4-5 \cdot 10^{-4}$  размеры клубков  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  возрастают  $\text{max } 1,5-2$  раза по сравнению с их величиной в идеальном растворителе (где  $A_2=0$  или коэффициент набухания клубка  $\alpha=1$ ) (см. рис. 1).

Для всех систем полихлоропрен-растворитель нами, наряду с молекулярным весом  $\bar{M}_w$  и размерами клубков  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  полимерных фракций, определялись также вторые вириальные коэффициенты растворов  $A_2$ . Изучение  $A_2$  в свою очередь представляет значительный интерес с точки зрения всестороннего и детального исследования структуры макромолекул в растворах [13]. Так, например, было показано, что для полихлоропрена в  $\text{CCl}_4$  экспериментальные точки функциональной зависимости  $\psi(\alpha)$  вполне удовлетворительно аппроксимируются известной термодинамической теорией Флори-Кригбаума-Орофино.

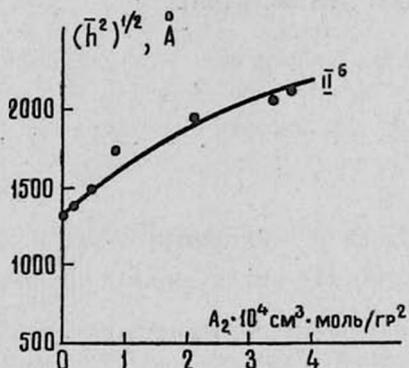


Рис. 1. Зависимость размеров клубков  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  полихлоропрена (с  $\bar{M}_w = 2,85 \cdot 10^6$ ) от второго вириального коэффициента  $A_2$  в различных растворителях.

Таким образом, модель клубка в виде облака сегментов с гауссовым распределением плотности (в теории  $A_2$ ) оказалась достаточной для описания системы полихлоропрен— $CCl_4$  [14]. Интересно по этому вопросу отметить, что более строгие в математическом отношении теории второго вириального коэффициента  $A_2$ , учитывающие как связь сегментов в цепочку, так и мультетеплетное взаимодействие (см., например, [15—17]), не всегда приводят к хорошему согласию с экспериментом [18].

На рис. 2 изображена зависимость  $A_2$  от  $M$  в двойном логарифмическом масштабе для полихлоропрена в  $CCl_4$  и толуоле. Обработка экспериментальных данных (с точностью  $\pm 0,05-0,06$ ) приводит к соотношениям  $A_2 \sim M^{-0,22}$  (в толуоле) и  $A_2 \sim M^{-0,27}$  (в  $CCl_4$ ).

С другой стороны, если считать, что в уравнении

$$A_2 = 2^{1/2} \left( \frac{\pi}{3} \right)^{3/2} N_A \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M^2} \psi(z) \quad (7)$$

функция  $\psi(z)$  в первом приближении есть const, то  $A_2 \sim \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M^2} \sim M^{-0,23}$

для толуола и  $A_2 \sim M^{-0,32}$  для  $CCl_4$ . Как видно, вычисленные значения показателей степеней хорошо согласуются со значениями, полученными экспериментально. Заметим, что интервал экспериментальных значений показателя  $\gamma$  для растворов полимеров очень широк, [но приближается в основном к 0,23 [15].

Представляет значительный интерес также экспериментальная проверка термодинамической теории „объемных эффектов“ Флори, связывающей равновесную степень набухания клубка  $\alpha$  с молекулярным весом  $M$  [13].

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \psi_1 \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) V \bar{M}, \quad (8)$$

где

$$C_M = \frac{27\bar{v}^2}{2^{3/2} \pi^{3/2} N_A V_1} \left( \frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{-3/2}. \quad (9)$$

Здесь  $\bar{v}$  — удельный объем полимера;  $v_1$  — молярный объем растворителя;  $M$  — молекулярный вес полимера;  $N_A$  — число Авогадро;  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  — „невозмущенный“ размер клубка;  $\psi_1$  и  $\left( 1 - \frac{\theta}{T} \right)$  характеризуют, соответственно, энтропию и теплоту смешения полимера с растворителем.

Данные, которые приводит Флори в своей известной монографии [13], показывают, что уравнение (8) неодинаково хорошо выполняется в разных системах полимер-растворитель: в некоторых случаях кривая  $\frac{\alpha^5 - \alpha^3}{V \bar{M}}$  растет с ростом  $M$ . Однако некоторые новые данные показывают, что в определенных системах соотношение (8) действительно имеет место [19].

На рис. 3 представлена зависимость  $\frac{\alpha^5 - \alpha^3}{\sqrt{M}}$  от  $M$  для системы полихлоропрен— $\text{CCl}_4$ . Несмотря на заметный разброс экспериментальных точек, тенденция соблюдения соотношения (8) очевидна. Таким образом, современное состояние вопроса не дает решительных оснований отвергать, как это нередко делается в литературе [20—22], уравнение (8) в пользу другого соотношения между  $\alpha$  и  $M$ .

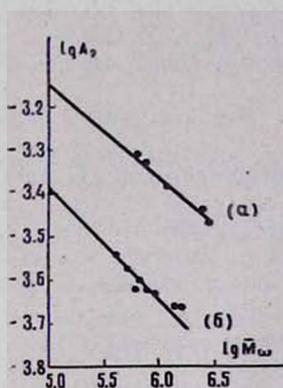


Рис. 2. Зависимость  $\lg A_2$  от  $\lg M$  для полихлоропрена в толуоле (а) и  $\text{CCl}_4$  (б).

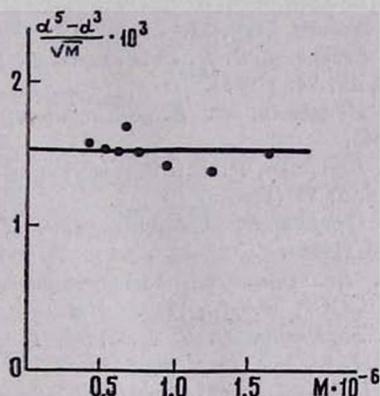


Рис. 3. Зависимость  $(\alpha^5 - \alpha^3) / \sqrt{M}$  от  $M$  для системы полихлоропрен— $\text{CCl}_4$ .

Из уравнения (8) можно оценить термодинамический параметр межмолекулярного взаимодействия полимер-растворитель  $\psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) = \frac{1}{2} - \gamma_1$ . Для системы полихлоропрен— $\text{CCl}_4$  получаем  $\frac{1}{2} - \gamma_1 = 4,23 \cdot 10^{-2}$ . Аналогичные расчеты были сделаны и для других систем полихлоропрен-растворитель, причем в соответствии со строгой статистической теорией значение численного коэффициента при  $C_M$  принималось равным 1 (поскольку прямая проверка теории  $A_2$  (или  $\psi(\alpha)$ ) для этих систем отсутствовала).

Ниже приводятся значения  $1/2 - \gamma_1$  для  $\text{II}^B$ -фракции полихлоропрена с  $\bar{M}_w = 2,85 \cdot 10^6$  и  $(\bar{h}^2)^{1/2} = 1314 \text{ \AA}$

Растворители	Бензол	Толуол	$\text{CCl}_4^*$	Дихлорэтан	Хлороформ	Диоксан
$\psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \cdot 10^2$	4,89	4,65	5,85	1,07	0,21	0,16

\* При расчете  $1/2 - \gamma_1$  в  $\text{CCl}_4$  поправка  $C'_M = 0,5C_M$  не вводилась.

В заключение считаю своим приятным долгом поблагодарить Э. В. Фрисман за обсуждение и ряд ценных замечаний, а также Л. Г. Мелконяна за интерес к работе.

ВНИИПОЛИМЕР

Поступила 8 декабря 1965

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, серия химических наук, 17, 483 (1964).
2. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Армянский химический журнал, 19, 245 (1966).
3. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, ДАН АрмССР, 41, 36 (1965).
4. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 75 (1966).
5. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 81 (1966).
6. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд. АН СССР, М.—Л., 1959.
7. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, Изд. „Наука“, М., 1964.
8. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, ЖТФ, 3, 1094 (1939).
9. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. „Наука“, М., 1964.
10. С. Е. Бреслер, Б. А. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, Изд. „Наука“, М.—Л., 1965.
11. А. А. Чисторазум, ДАН СССР, 89, 999 (1953).
12. Н. П. Борисова, Высокомолекулярные соединения, сб. „Карбоценные соединения“, 74 (1963).
13. P. Flory, Principles of the Polymer Chemistry, N.-Y., 1953.
14. T. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067 (1957).
15. A. Isihara, R. Koyama, J. Chem. Phys., 25, 712 (1956).
16. M. Kurata, H. Yamakawa, E. Teramoto, J. Chem. Phys., 28, 758 (1958).
17. E. Casassa, N. Marcovitz, J. Chem. Phys., 23, 493 (1958).
18. R. Kirste, G. Schulz, Z. Physik. Chem. 27, 301 (1961).
19. В. Е. Эскин, Р. И. Волков, Высокомолекулярные соединения, 5, 614 (1963).
20. О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, 69, 371 (1959).
21. M. Kurata, W. H. Stockmayer, A. Roig, J. Chem. Phys., 33, 151 (1960).
22. W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 15, 595 (1955).

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼԻ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ ԵՎ  
ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ

Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ներկա աշխատանքում քննարկված են պոլիքլորոպրենի որոշ կոնֆորմացիոն և թերմոդինամիկական հատկությունները՝ նրա ֆրակցիաների նոսր լուծույթները լուսացրման և մածուցիկության ուսումնասիրության հիման վրա: Գնահատված է շղթայի պտտման արդելիական չափը՝  $\eta = \cos \varphi = 0,36$  և պոտենցիալ փոսի բարձրությունը  $U_0 = 1,25$  կկալ մոլ:

Յույց է արված, որ պոլիքլորոպրեն- $\text{CCl}_4$  սխեմանում տեղի ունի  $\frac{x^5-x^3}{V\bar{M}} = \text{const}$  կախումը: Քննադատված է նաև պոլիմեր-լուծիչ միջմոլեկուլյար փոխազդեցության թերմոդինամիկական պարամետրը  $\psi_1\left(1-\frac{\theta}{T}\right)$  պոլիքլորոպրեն-լուծիչ սխեմաներում բենզոլ, տուլոլ,  $\text{CCl}_4$ , դիքլորէթան, քլորոֆորմ, դիօխան:

## ON CONFORMATION AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF POLYCHLOROPRENE MACROMOLECULES IN SOLUTION

by A. V. GEVORKIAN

This paper deals with some conformation and thermodynamic parameters of polychloroprene macromolecules. The experimental results enable the calculation of  $\eta = \cos\varphi = 0,36$  and the elevation of the potential barrier  $U_0 = 1.25$  cal/mole for polychloroprene.  $\frac{x^5-x^3}{V\bar{M}}$  is shown to be constant for the system of the polychloroprene. The parameters polymer-solvent interaction  $\psi_1\left(1-\frac{\theta}{T}\right)$  in various solvents (benzene, toluene,  $\text{CCl}_4$ , dichlorethane, chloroform and dioxan) are calculated for the polychloroprene fractions with  $\bar{M}_w = 2,85 \cdot 10^6$ .