

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА В ПЛОХИХ И ХОРОШИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. В. ГЕВОРКЯН

В статье рассматривается изменение размеров макромолекул двух фракций полихлоропрена (с молекулярными весами, соответственно, $\bar{M}_w = 5,6 \cdot 10^5$ и $3,95 \cdot 10^5$) в хорошем (толуол), плохом (диоксан) и в 6-ти растворителях в зависимости от температуры. В идеальных растворителях во всем интервале изученных температур (от 14 до 65,7°C) увеличение температуры не оказывает никакого влияния на взаимодействие близкого порядка. Аналогичная зависимость проявляется и в толуоле (по всей оси температуры) и в диоксане с $T = 55^\circ\text{C}$. Причиной такого поведения макромолекул полихлоропрена является большая степень свернутости его молекулярных цепей.

Изучение гидродинамического поведения макромолекул в растворе, в частности ее $[\eta]$, является одним из чувствительных способов характеристики форм и размеров изолированных макромолекул в растворе [1].

В работе [2] нами, по величине характеристической вязкости $[\eta]$, было фиксировано влияние температуры на размеры макромолекул полихлоропрена в смешанном растворителе (бензол + метанол). Немногочисленные работы в этом направлении свидетельствуют о сложном характере изменения в зависимости от температуры размеров клубков в растворе, что делает весьма необходимыми и желательными дальнейшие тщательные исследования в этой области. Настоящая статья является продолжением работы [2] в сравнительно широком температурном интервале, но с той существенной разницей, что, наряду с изучением влияния температуры на размеры макромолекул в хорошем и плохом растворителях, здесь рассматривается также изменение с температурой близкодействия („скелетного“ эффекта) в цепи.

Результаты и их обсуждение

Для настоящей работы использовались две узкие фракции полихлоропрена с молекулярными весами $\bar{M}_w = 5,6 \cdot 10^5$ и $3,95 \cdot 10^5$ соответственно. Измерение характеристической вязкости растворов $[\eta]$ проводили в модифицированных вискозиметрах типа Бишофа (с висязим уровнем). Поправка на кинетическую энергию была мала и ею пренебрегали. Использованные растворители и осадители (марки х. ч. или тщательно обезвоженные и очищенные многократной перегонкой), а

также растворы очищались фильтрованием через стеклянный фильтр № 2.

Нами исследовалась температурная зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ в хорошем и плохом растворителях (толуол и диоксан), а также в 6 θ -растворителях.

Значение θ -температуры определялось (за исключением диоксана) на основании зависимости критической температуры полного смешения полимера с растворителем (T_c) от молекулярного веса [3] (рис. 1)

$$T_c = \theta \left(1 - \frac{b}{\sqrt{M}} \right),$$

θ — точка в диоксане (+14°C) определялась светорассеянием (интерполяцией второго вириального коэффициента A_2) (рис. 2).

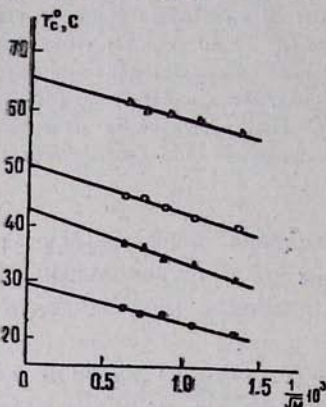


Рис. 1. Зависимость T_c - фракций полихлоропрена от молекулярного веса M в различных системах растворитель-осадитель: ● — CCl_4 + ацетон; ▲ — бензол + ацетон; ○ — CCl_4 + метанол; △ — толуол + гептан.

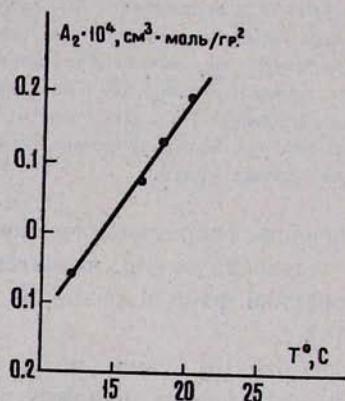


Рис. 2. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 от T для системы полихлоропрен-диоксан.

Результаты измерений $[\eta]$ даны на рис. 3. Как видно из рисунка, „невозмущенные“ размеры макромолекул полихлоропрена ($[\eta]_\theta$) уже с $T = 25^\circ\text{C}$ перестают быть зависимыми от температуры. Это вполне естественно, так как макромолекула полихлоропрена и так по своей природе обладает весьма большой термодинамической гибкостью [4], и поэтому дополнительное уменьшение высоты потенциальных барьеров практически не вызывает каких-либо существенных изменений вращения звеньев в цепи. Об этом косвенным образом свидетельствует также ход кривых $[\eta]$ для полихлоропрена в толуоле и диоксане. Так, известно, что в хорошем растворителе термодинамическое взаимодействие полимер-растворитель меняется с температурой весьма незначительно и поэтому основное значение для него имеет изменение ближкодействия в цепи (уменьшение размеров клубков с повышением температуры). Такое изменение не наблюдается для системы полихлоропрен—толуол.

Кривая идет параллельно оси температуры. Идентичная зависимость проявляется и в диоксане с $T = 55^\circ\text{C}$, когда для него усиление межмолекулярного взаимодействия полимер-растворитель становится уже не действенным, и в результате в растворе устанавливаются не изменяющиеся с температурой размеры клубков.

Плавный ход кривой $[\eta]_\theta$ свидетельствует об отсутствии специфического влияния растворителя на размеры полимерных клубков, вопреки предположениям, существующим в литературе. Отсутствие специфического влияния растворителя на размеры макромолекул было обнаружено также в работе [5], несмотря на весьма странную зависимость $[\eta]_\theta$ от T .

Специфическое влияние θ -растворителей было наблюдеено в ряде работ (см., например, [7, 8]), а в работе [9] было установлено, что различие $[\eta]_\theta$ в θ -растворителях разного химического строения при одной и той же θ -температуре может достигать для полистирола $\sim 20\%$. Однако этот вывод, как и характер изменения размеров макромолекул в растворе, не может иметь общего значения. Естественно полагать, что приведенные выше соображения должны существенно видоизменяться для конкретных полимеров в зависимости от их химической структуры и свойств самой макромолекулы (степень свернутости, дипольный момент и т. д.).

Из значения $[\eta]_\theta$ можно вычислить „невозмущенный“ радиус инерции молекулярного клубка из уравнения

$$(\bar{r}^2)_\theta^{1/2} = ([\eta]_\theta \cdot M / \Phi')^{1/2}, \quad (2)$$

если в (2) подставить величину $\Phi' = (6)^{1/2} \Phi$, где Φ — теоретическое значение коэффициента Флори в θ -точке ($\Phi = 2,86 \cdot 10^{21} \text{ л/моль}$). Численные значения $(\bar{r}^2)_\theta^{1/2}$, полученные таким путем, представлены в таблице. Радиусы инерции для различных θ -растворителей в области изученных температур весьма незначительно отличаются друг от друга.

Зная радиус инерции $(\bar{r}^2)_\theta^{1/2}$, при известном молекулярном весе можно вычислить число статистических элементов нити (или сегментов клубка) N . По Куну

$$6 \bar{r}_\theta^2 = b^2 N. \quad (3)$$

С другой стороны, длина полностью вытянутой молекулы

$$L = Nb. \quad (4)$$

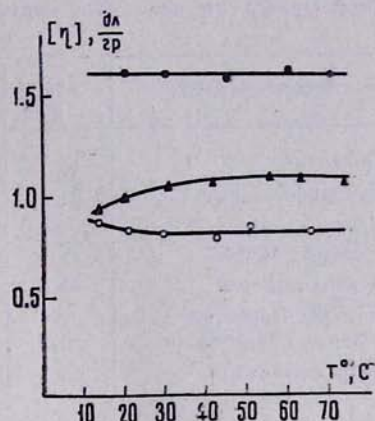


Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ для фракций полихлоропрена в растворах: ● — в толуоле, ▲ — в диоксане (с $\bar{M}_w = 5,6 \cdot 10^5$) и ○ — в θ -растворителях (с $\bar{M}_w = 3,95 \cdot 10^5$).

Результаты этих вычислений, в том числе и молекулярный вес статистического сегмента $M_0 = \frac{M}{N}$, даны в таблице.

Таблица

δ -температура и некоторые характерные константы полихлоропрена ($\overline{M}_n = 3,95 \cdot 10^5$) в 6 растворителях.

δ -растворители	T °C	Соотношение осадитель-растворитель	$[\eta]_0$ дл/гр	$(\overline{r^2})_{0,A}^{1/2}$	N	M_0
Диоксан	14	—	0,87	201	2058	192
Бензол+метанол	21	1:4,7	0,84	199	2100	188
Четыреххлористый углерод+ацетон	29,4	1,93:1	0,81	197	2142	184
Бензол+ацетон	42,8	1,84:1	0,80	196	3160	183
Четыреххлористый углерод+метанол	50,6	1:4,25	0,85	200	2070	190
Толуол+гептан	65,7	1,475:1	0,82	198	2123	186

В заключение пользуюсь случаем выразить свою признательность Э. В. Фрисман за проявленный интерес к работе.

ВНИИПОЛИМЕР

Поступила 26 января 1966

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. М., "Наука", 1964.
2. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, А. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, "Физика", 1, 81 (1966).
3. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
4. А. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, ДАН АрмССР, 41, 36 (1965); А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, "Физика", 1, 157 (1966).
5. G. Schulz, R. Kirste, Z. Physik. Chem., 30, 171 (1961).
6. G. Schulz, H. Baumann, Makromolek. Chem., 60, 120 (1963).
7. S. Lifson, T. Oppenheim, J. Chem. Phys., 33, 109 (1960).
8. W. Burchard, Makromolek. Chem., 50, 20 (1961).
9. U. Bianchi, V. Magnasco, C. Rossi, Chimica e industria, 40, 263 (1958).

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼԻ ՀԻՐԻՈՂԻՆԱՄԻԿ ՎԱՐՔԻ
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՈՒՄԸ ՎԱՏ ԵՎ ԼԱՎ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ

Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ

Հոդվածում քննարկված է պոլիքլորոպրենի երկու ֆրակցիաների (մոլեկուլյար կշիռներով համապատասխանաբար՝ $M_w = 5,6 \cdot 10^5$ և $3,95 \cdot 10^5$) մակրոմոլեկուլները չափերի փոփոխությունը լավ (տոլուոլ) և վատ (դիքսան) ու թ թ-լուծիչներում՝ կախված ջերմաստիճանից: Իդեալական լուծիչներում ջերմաստիճանի բարձրացումը ոչ մի ազդեցություն չի գործում լուծիչի կարգիչ փոխազդեցության վրա ջերմաստիճանային ամրոգիչ էությունը (14°C-ից մինչև 65,7°C): Նման առնչություն նկատվում է նաև դիքսանում՝ $T = 55^\circ\text{C}$ -ից և տոլուոլում (T-ի ամրոգիչ առանցքով): Պոլիքլորոպրենի մակրոմոլեկուլի այսպիսի վարքը լուծույթում պայմանավորված է նրա մոլեկուլյար շղթաների շատ մեծ կծկվածությամբ:

TEMPERATURE DEPENDENCE OF HYDRODYNAMIC BEHAVIOUR OF POLYCHLOROPRENE MACROMOLECULES IN POOR AND GOOD SOLVENTS

by A. V. GEVORKIAN

Influence of temperature on coil rotational fraction of polychloroprene fractions (at $\bar{M}_w = 5,6 \cdot 10^5$ and $3,95 \cdot 10^5$) in good (toluene), poor (dioxan) and in the six θ -solvents is discussed.

It is shown that in θ -solvents the increase of T by $\sim 50^\circ$ exerts no influence on the interaction of a neighbouring order („skceleton“ effect) in the chain, which fact is naturally to be accounted for by the polychloroprene molecular chain coiling up to a great extent.