Изв. АН Армянской ССР, Физика, 2, 75—78 (1967)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ПОЛИХЛОРОПРЕНА В РАСТВОРЕ

Ю. К. КАБАЛЯН, Л. Г. МЕЛКОНЯН

Определен дипольный момент модельного соединения, характеризующего мономерное звено полихлоропрена, транс-2-хлорбутена-2 методом полярных растворов Дебая. Рассчитан эффективный дипольный момент хлоропренового каучука по формуле Харриса—Олдера при бесконечном разбавлении. Значение $\mu_{эф}/\mu$ для полихлоропрена в высокоэластическом состоянии отличается незначительно от соответствующего значения для полимера в растворе. Это свидетельствует об отсутствии корреляции между полярными группами полихлоропрена в высокоэластическом состоянии.

ПА-1833

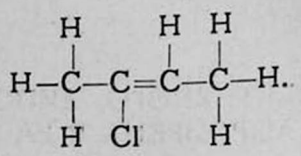
Исследование диэлектрической поляризации полярных систем является важным методом изучения строения молекул. Применение статистических теорий при исследовании диэлектрической поляризации позволяет определить эффективный дипольный момент и параметр корреляции, характеризующий молекулярное взаимодействие.

Значение дипольного момента изолированной молекулы позволяет судить о симметрии молекул, о наличии изомерии (цис- и транс-положение) и т. п.

Изучение эффективных дипольных моментов полимеров в растворе, при бесконечном разбавлении, дает возможность определить взаимодействия между полярными группами одной полимерной цепи, так как взаимодействия между соседними молекулами при этом исключаются.

В литературе относительно эффективного дипольного момента полихлоропрена имеется очень мало данных. Так, например, в работе [1] приводятся значения дипольных моментов полихлоропрена и его мономера, определенного методом разбавленных растворов по формуле Клаузиуса—Моссотти. Однако для полярных полимеров это уравнение не приемлемо. Поэтому в данной работе приводятся результаты определения эффективного дипольного момента хлоропренового каучука с помощью уравнений статистической теории поляризации.

Хлоропреновый каучук был получен эмульсионной полимеризацией ($t = +40°C$) с использованием меркаптана в качестве регулятора [2]. Измерения диэлектрической проницаемости производились на приборе типа Е 12-1. Для оценки молекулярного взаимодействия в полихлоропрене необходимо знать значение дипольного момента мономерного звена, которое и характеризует величину μ_0. Учитывая то, что при полимеризации хлоропрена макромолекула полимера имеет в основном (до 86 %) 1,4-трансконфигурацию звеньев [3], то в качестве модельного соединения, характеризующего мономерное звено, использован гидрированный мономер транс-2-хлорбутен-2



Свойства гидрированного мономера и полихлоропрена при $t=20°C$ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Вещество	ρ [г/см³]	n_D	V_M	t кип. °C
Транс-2-хлорбутен-2	0,9171	1,4200	96,68	62,0
Полихлоропрен	1,23	1,550	71,95	—

Для расчета дипольного момента транс-2-хлорбутен-2 были определены зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов в бензоле от концентрации (рис. 1). Вычисление дипольного момента производилось по методу полярных растворов Дебая с экстраполяцией на бесконечное разбавление по Кумлеру [4]. Расчет эффективного дипольного момента хлоропренового каучука произведен по методу Бурштейн и Михайлова [5] с использованием формулы Харриса-Олдера при бесконечном разбавлении [6].

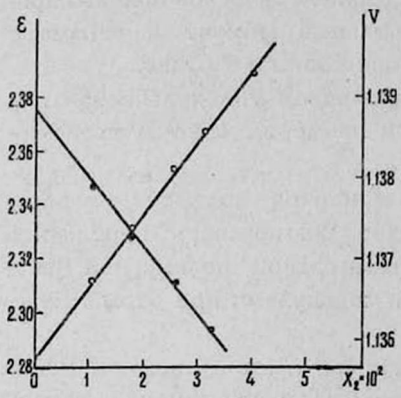


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости ε (o) и удельного объема V(●) бензольных растворов транс-2-хлорбутен-2 от концентрации x_2.

Экспериментальные данные зависимости диэлектрической проницаемости (ε) и удельного объема (V) от концентрации для растворов хлоропренового каучука в бензоле приведены на рис. 2. На основании данных рис. 1 и 2 определены значения ε_0, V_0, $\left(\frac{d\varepsilon}{dx_2}\right)_{x_2=0}$ и $\left(\frac{dV}{dx_2}\right)_{x_2=0}$ для транс-2-хлорбутена-2 и хлоропренового каучука (таблица 2).

Таблица 2

Вещество	ε_0	V_0	$\left(\frac{d\varepsilon}{dx_2}\right)_{x_2=0}$	$\left(\frac{dV}{dx_2}\right)_{x_2=0}$
Транс-2-хлорбутен-2	2,283	1,1388	2,87	—0,085
Полихлоропрен	2,283	1,1384	3,1	—0,41

Величина дипольного момента (μ_0) гидрированного мономера (транс-2-хлорбутен-2), рассчитанная согласно данным таблицы 2, ока-

залась равной $\mu_0 = 1{,}62$ Д, а величина эффективного дипольного момента полихлоропрена — $\mu_{эф.} = 1{,}51$ Д.

В таблице 3 приведены значения эффективных дипольных моментов полихлоропрена в растворе и в высокоэластическом состоянии, рассчитанные по данным [7], а также одного из представителей полимеров гомологического ряда эфиров метакриловой кислоты [8].

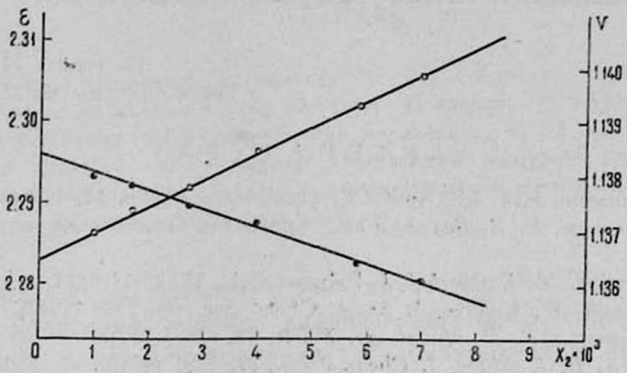


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости ε (o) и удельного объема V(●) бензольных растворов полихлоропрена от концентрации x_2.

Величина дипольного момента в среде (μ) рассчитана по формуле Онзагера [9].

Из таблицы 3 видно, что значения $\mu_{эф.}/\mu$ для полихлоропрена, также как и для полиэтилметакрилата, в высокоэластическом состоянии незначительно отличаются от соответствующих значений для полимеров в растворе. Это свидетельствует об отсутствии корреляции между полярными группами различных макромолекул полихлоропрена в высокоэластическом состоянии.

Таблица 3

Вещество		μ_0	$\mu_{эф.}$	μ	$\mu_{эф.}/\mu$
Полихлоропрен	в растворе	1,62	1,51	1,93	0,78
	в высокоэластическом состоянии	1,62	1,55	2,12	0,73
Полиэтилметакрилат	в растворе	1,85	1,56	2,13	0,73
	в высокоэластическом состоянии	1,85	1,81	2,29	0,79

Полученные данные свидетельствуют об определяющем влиянии на высокоэластические свойства полихлоропрена внутримолекулярного взаимодействия в макромолекуле.

Одновременно из таблицы 3 видно, что значение эффективного дипольного момента полихлоропрена ($\mu_{эф.} = 1{,}51$ Д) меньше, чем у поливинилхлорида ($\mu_{эф.} = 2{,}0$Д) [10], несмотря на наличие C-Cl связи. Это свидетельствует о большой гибкости основной цепи полихлоро-

прена, обусловленной как значительной удаленностью атомов хлора друг от друга, так и облегчением вращения одинарной связи, смежной с двойной.

Аналогичные данные для полихлоропрена получены также в работе [11]. Авторами показано, что вследствие большой гибкости основной цепи полихлоропрена, по сравнению с поливинилхлоридом, дипольно-сегментальные потери смещены в область более низких температур.

ВНИИПолимер

Поступила 12 февраля 1966
после переработки 25 сентября 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. П. Петросян*, Изв. АН АрмССР, химические науки, 17, 122 (1954).
2. *Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян*, Армянский химический журнал, 19, № (1966).
3. *J. T. Maynard, W. E. Mochel*, J. Polymer Sci., 13, 251 (1954).
4. *J. Halverstadt, W. Kumler*, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2988 (1942).
5. *Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов*, ЖТФ, 27, 688 (1957).
6. *F. E. Harris, B. J. Alder*, J. Chem. Phys., 21, 1031 (1953).
7. *Ю. К. Кабалян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян*, Армянский химический журнал, 19, № 12 (1966).
8. *Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн*, ЖТФ, 29, 192 (1959).
9. *L. Onsager*, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
10. *E. Schlosser, S. Kästner*, Plaste u. Kautschuk, 11, 195 (1964).
11. *M. Matsuo, J. Ishida*, Koll.-z. u. z. Polymer, 201, 89 (1965).

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԷՖԵԿՏԻՎ ԴԻՊՈԼԱՅԻՆ ՄՈՄԵՆՏԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ

ՅՈՒ. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Որոշված է մոդելային միացության (տրանս-2 քլորբութեն-2) դիպոլային մոմենտը, որը բնութագրում է պոլիքլորոպրենի շղթայի օղակը։ Հաշված է քլորոպրենային կաուչուկի էֆեկտիվ դիպոլային մոմենտը անսահման նոսրացման մեթոդով։

μ_էֆ/μ արտահայտության արժեքը բարձր էլաստիկ վիճակում գտնվող պոլիքլորոպրենի համար չի տարբերվում համապատասխան արժեքից, որը ստացվում է լուծույթում։ Դա վկայում է պոլիքլորոպրենի բևեռացված խմբերի միջև կորելացիայի բացակայության մասին բարձր էլաստիկ վիճակում։

DETERMINATION OF THE EFFECTIVE DIPOLE MOMENT OF POLYCHLOROPRENE IN SOLUTION

Yu. K. KABALIAN and L. G. MELKONIAN

The dipole moment of the model compound (trans-2-chlorine-butene-2) characterizing a monomer unit of polychloroprene is determined by the Debye method of polar solutions. The effective dipole moment of chloroprene rubber is calculated by the Harris-Alder formula at infinite dilution. The value of μeff/μ for polychloroprene in high elastic state differs insignificantly from the corresponding value for the polymer in solution. This fact indicates the lack of correlation between the polar groups of polychloroprene in high elastic state.