

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.5+535.36+541.64+678.763.2

Светорассеяние и гидродинамическое поведение  
 макромолекул полихлоропреновых каучуков в растворах

II. Светорассеяние и вязкость макромолекул наирита П в растворе

А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян и Л. Г. Мелкоян

Исследованы рассеяние света и вязкость растворов фракций полихлоропренового каучука (наирита П) в бензоле при 20°, в интервале молекулярных весов  $2.14 \cdot 10^4 \div 1.6 \cdot 10^5$ . Получены зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  и размеров макромолекул  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  для фракций наирита П от молекулярного веса:

$$[\eta] = 1.60 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0.70}; \quad (\bar{h}^2)^{1/2} = 0.42 \cdot \bar{M}^{0.57} \text{ \AA}.$$

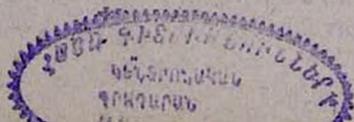
Установлено, что наирит П с высоким содержанием звеньев 1,4-транс-конфигурации (~90%) обладает большой термодинамической гибкостью:  $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2} / (\bar{h}^2)_{\text{св. врщ.}}^{1/2} = 1.50 (\pm 0.02)$ , что, по-видимому, связано с большой свободой вращения молекулярной цепочки вокруг связей С—С, соседних с двойными.

Можно полагать, что силы электростатического характера, обусловленные наличием хлора в диеновой цепи, практически не сказываются на внутреннем вращении молекулярных цепей из-за большого расстояния между полярными группами С—С1 вдоль цепи.

В предыдущей работе [1] нами было показано, что макромолекула полихлоропренового каучука — наирита КР — обладает большой термодинамической гибкостью, характерной для диеновой цепи [2], несмотря на наличие полярной группы С—С1 в цепи, которая могла бы придавать ей некоторую жесткость.

Учитывая, что более точные значения „равновесной“ гибкости макромолекул можно получить только прямым или косвенным определением (желательно светорассеянием) „невозмущенных размеров“ молекулярных клубков, исключая тем самым влияния „объемных эффектов“, нами была предпринята работа по изучению макромолекул полихлоропренового каучука в растворе, с использованием, при определении  $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ , метода экстраполяции, предложенного Криг-баумом [3]. В работе [1] при оценке гибкости молекулярной цепочки наирита КР (из-за отсутствия асимметрии светорассеяния) использовались значения  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ , вычисленные по формуле Флори—Фокса

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



по измеренным значениям  $[\eta]$  в хорошем растворителе, что до некоторой степени неточно ввиду теоретически и экспериментально установленного факта зависимости коэффициента Ф от качества растворителя [4], а также зависимости вращательного трения клубков  $[\eta]$  от градиента скорости потока [5].

### Результаты и их обсуждение

Исследуемый полимер — полихлоропреновый каучук (наирит П) — получен методом эмульсионной полимеризации при  $40^\circ$ , с применением третичного додецилмеркаптана в качестве регулятора. Инициатором служил персульфат калия. Фракционирование образца проводилось методом дробного осаждения из бензольного раствора метанолом. Перед измерением растворы всех десяти фракций (первая фракция из-за содержания геля не исследовалась) очищались центрифугированием в поле ускорения  $20000 g$  в течение 45 минут. Критерием чистоты растворителя служило отсутствие асимметрии светорассеяния. Измерение светорассеяния в растворах фракций исследованного образца полимера проводилось на визуальной круговой нефелометрической установке [6], позволяющей изучить угловое распределение светорассеяния в интервале углов  $30^\circ$ — $150^\circ$ . Для исследования использовался неполяризованный монохроматический пучок света с  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ . Средневесовые молекулярные веса фракций рассчитывались по известному соотношению Дебая

$$\frac{K_C}{R_{90}^*} = \frac{1}{MP(90^\circ; \bar{h}^2 z / \lambda_1^2)} + 2A_2 \cdot C. \quad (2)$$

Интенсивность рассеяния эталона определялась сравнением с интенсивностью рассеяния тщательно перегнанного криоскопически чистого бензола, для которого было принято значение  $R_{90}^* = 16,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  [7]. Вязкости растворов определялись вискозиметром Оствальда со средним градиентом скорости  $\bar{q}$  для бензола, равным  $1220 \text{ сек}^{-1}$ .

Снимались кривые зависимости приведенной вязкости растворов  $\eta_{уд}/C$  от концентрации  $C$  и были определены характеристические вязкости фракций наирита П в бензоле при  $20^\circ$  (рис. 1). Как видно из рисунка, точки хорошо укладываются на прямую, описываемую уравнением Хаггинса [8]

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + k' [\eta]^2 \cdot C + \dots, \quad (3)$$

со средним значением константы  $k' = 0,60$  ( $k'$  — характеризует гидродинамическое взаимодействие между клубками в растворе). На наш взгляд, несколько большее значение  $k'$  можно объяснить ухудшением эффективности растворителя для наиболее высокомолекулярных фрак-

ций или незначительным содержанием сшитых и разветвленных макромолекул в образце. Который из этих факторов является преобладающим — остается спорным, поскольку физическое значение этой константы еще не вполне точно выяснено [9].

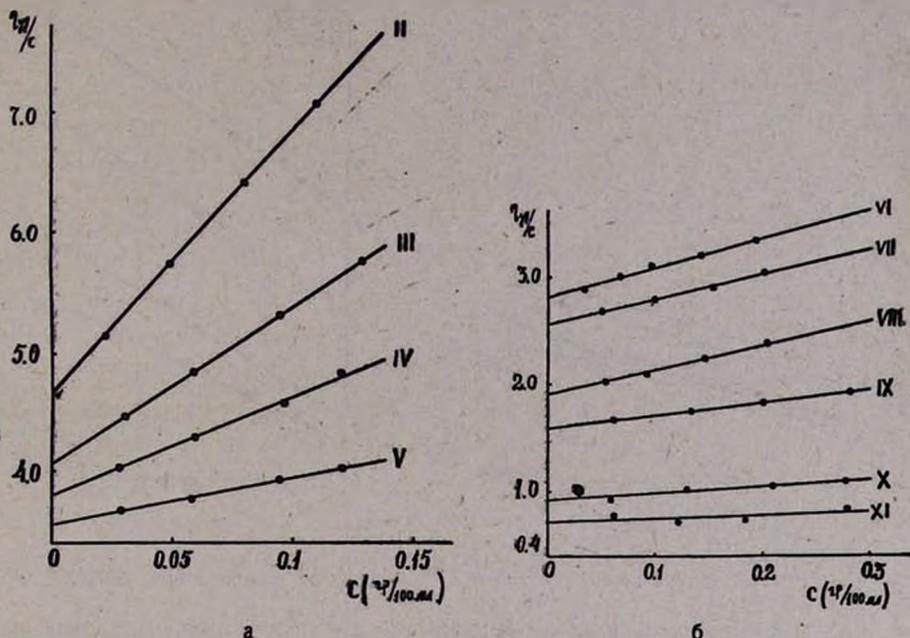


Рис. 1. Зависимость  $\eta_{уд}/C$  от  $C$  фракций наирита П в бензоле: а — для высокомолекулярных фракций, б — для низкомолекулярных фракций.

Для определения молекулярных весов фракций ( $\bar{M}$ ) были сняты кривые зависимости  $\frac{K_C}{R_{90}^2}$  от концентрации  $C$  раствора в бензоле (рис. 2). При этом значения функции асимметрии светорассеяния  $P\left(90^\circ; \frac{\bar{h}_z^2}{\lambda^2}\right)$  рассчитывались по полученным значениям  $[z]$  соответствующих фракций. Вторые вириальные коэффициенты, вычисленные по наклону кривых  $\frac{K_C}{R_{90}^2}$  от  $C$ , согласно (1), приведены в таблице 1.

Характеристическое значение асимметрии избыточного рассеяния  $[z] = \left(\frac{R_{45}}{R_{135}}\right)_{C=0}$  определялось экстраполяцией зависимости  $\frac{1}{z' - 1} = \frac{1}{[z] - 1} + kC$  от  $C$  к нулевой концентрации (рис. 3);  $k$  — величина, не зависящая от концентрации. Среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  с достаточной точностью было вычислено по формуле [10]:

$$[z] = 1 + 6,565 \frac{\bar{h}^2}{\lambda^2}, \quad (4)$$

справедливой при  $1 \leq [z] \leq 2$  (здесь  $\lambda_1$  — длина волны света в среде). Размеры макромолекул первых двух фракций, а также фактор  $P^{-1}(90^\circ)$  определяли, пользуясь соответствующим графиком, построенным на основании табличных данных [11].

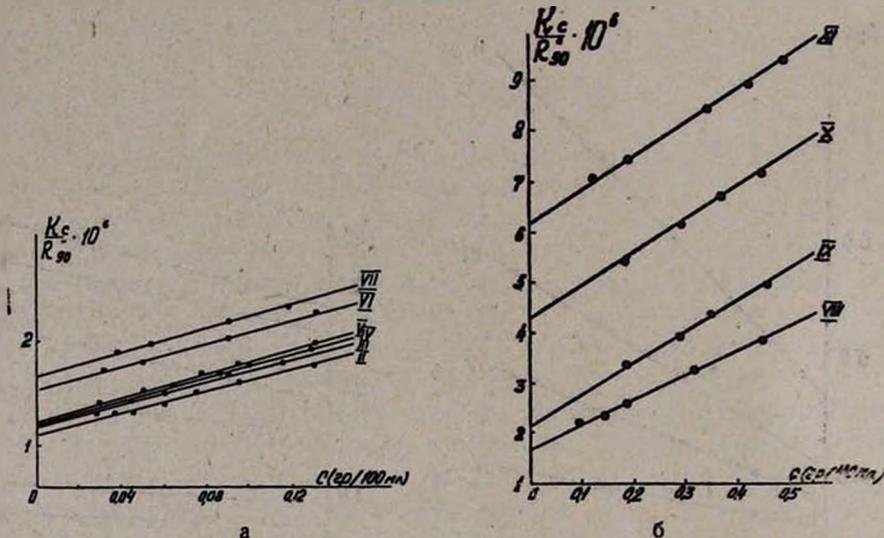


Рис. 2. Зависимость  $\frac{K_C}{R_{90}}$  от  $C$  для фракций наирита П в бензоле:

а — для высокомолекулярных фракций, б — для низкомолекулярных фракций.

Следует указать, что расчет размеров молекулярных клубков по асимметрии светорассеяния с использованием уравнения Дебая, строго говоря, справедлив только для линейных цепей. Разветвленность молекулярных цепей (в данном случае незначительная) искажает индикатрису светорассеяния [12], однако, ошибка, возникающая при использовании уравнения (4), небольшая (при данных значениях  $\bar{M}_w$  и  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ ) и лежит в пределах погрешности эксперимента (порядка  $\pm 5\%$ ).

По формуле (1) была рассчитана универсальная константа  $\Phi$  для шести фракций (начиная от второй), среднее значение которой, равное  $1,9 (\pm 0,15) \cdot 10^{21}$ , хорошо согласуется с теоретическим [4, 13]. Начиная с восьмой фракции ( $\bar{M}_w = 590000$ ), асимметрия светорассеяния стала незначительной, по сравнению с погрешностью ее определения, и поэтому при оценке размеров клубков  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  для последних четырех фракций воспользовались формулой Флори—Фокса. При этом, учитывая заметную зависимость  $\Phi$  от качества растворителя, значение его принималось равным  $1,9 \cdot 10^{21}$ ; что, несомненно, точнее характеризует зависимость гидродинамических свойств клубков данного полимера в растворе от „объемных эффектов“, чем общепринятое значение этой константы для хороших растворителей, равное  $2,1 \cdot 10^{21}$  [13]. Результаты вычислений приведены в табл. 11с

Таблица 1

Результаты измерений молекулярных характеристик фракций наирита II в бензоле (при 20°C)

$\frac{\partial \lambda}{\partial p}$ [ $\eta$ ]	[ $z$ ]	$P^{-1} \left( 90^\circ; \frac{\bar{M}_w}{\lambda^2} \right)$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$A_s \cdot 10^4$	$(\bar{M}^2)_s A$	$(\bar{M}^2)_{св. врц.}^{1/2} A$	$(\bar{M}^2)_{св. врц.}^{1/2} (\bar{M}^2)_{св. врц.}^{1/2}$	$\alpha$	$(\bar{M}^2)_s A$	$\frac{(\bar{M}^2)_s^{1/2}}{(\bar{M}^2)_{св. врц.}^{1/2}}$
4,64	2,55	2,32	2,14	2,6	1840	865	2,1	1,30	1420	1,64
4,05	2,11	1,90	1,60	2,6	1520	750	2,1	1,30	1160	1,55
3,80	1,95	1,75	1,45	2,7	1400	710	1,97	1,33	1050	1,48
3,47	1,88	1,64	1,36	2,5	1340	690	1,94	1,30	1030	1,50
2,81	1,60	1,45	0,95	2,7	1100	580	1,90	1,28	860	1,46
2,55	1,54	1,41	0,84	2,8	1050	540	1,95	1,26	835	1,54
1,91	—	—	0,58	2,9	830	453	1,83	1,22	680	1,50
1,57	—	—	0,46	3,1	730	410	1,82	1,26	580	1,45
0,92	—	—	0,23	3,2	481	290	1,66	1,22	395	1,36
0,70	—	—	0,16	3,2	390	236	1,65	1,22	320	1,35

Зависимости характеристической вязкости фракций [ $\eta$ ] и размеров макромолекул  $(\bar{M}^2)^{1/2}$  в бензоле от молекулярного веса (в двойном

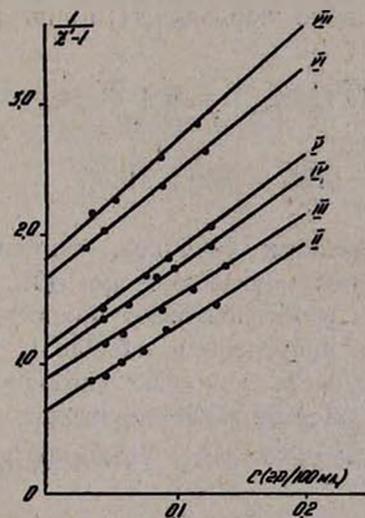


Рис. 3. Зависимость  $\frac{1}{z' - 1}$  от  $C$  для растворов фракций наирита II в бензоле.

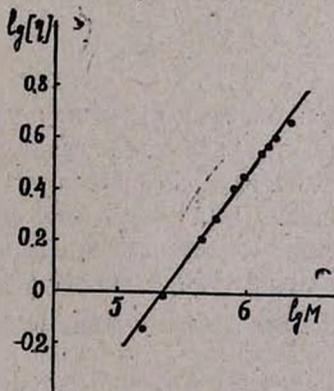


Рис. 4. Зависимость  $\lg[\eta]$  от  $\lg \bar{M}_w$  для растворов фракций наирита II в бензоле.

логарифмическом масштабе) приведены на рисунках 4 и 5. Для фракций наирита II в бензоле при 20°, в интервале молекулярных весов  $1,6 \cdot 10^5 \div 2,14 \cdot 10^6$  можно написать следующие соотношения:

$$[\eta] = 1,60 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0,70}; \quad (\overline{h^2})^{1/2} = 0,42 \overline{M}_w^{0,57} \text{ \AA}, \quad (5)$$

где показатели степеней удовлетворяют условиям

$$[\eta] \sim M^a; \quad (\overline{h^2})^{1/2} \sim M^{\frac{1+a}{3}}. \quad (6)$$

Здесь  $a = \frac{1+3\varepsilon}{2}$ ; отсюда значение  $\varepsilon$ , обусловленное взаимодействием дальнего порядка („объемные эффекты“), равно 0,14. Укажем, что теоретическое значение  $\varepsilon$  лежит в пределах  $0 \leq \varepsilon \leq 0,2$  [13, 14].

Известно, что гибкость полимерной молекулы (при условиях, когда  $A_2 = 0$  и  $\alpha = 1$ ) определяется исключительно взаимодействием ближнего порядка и характеризуется величиной  $(\overline{h^2})_0^{1/2} / (\overline{h^2})_{\text{св. врщ.}}^{1/2}$ , где  $(\overline{h^2})_0^{1/2}$  — размер макромолекулы в идеальном растворителе („невозмущенный размер“),  $(\overline{h^2})_{\text{св. врщ.}}^{1/2}$  — то же в предположении свободного вращения вокруг единичных связей.

Для фракций наирита П теоретические значения  $(\overline{h^2})_{\text{св. врщ.}}^{1/2}$  рассчитывались, согласно Марковичу [15], по формуле:

$$(\overline{h^2})_{\text{св. врщ.}}^{1/2} = 5,57 \sqrt{P} \text{ \AA}$$

или

$$(\overline{h^2})^{1/2} = 0,59 \sqrt{M} \text{ \AA}, \quad (7)$$

полученной нами [1] для полихлоропреновых каучуков, синтезированных эмульсионной (радикальной) полимеризацией при 40°. При этом температурный фактор в основном и обуславливает микроструктуру цепи [16]. Результаты вычислений приведены в таблице 1.

При сопоставлении размеров клубков, как уже упоминалось выше, существенно исключить взаимодействие с растворителем, т. е. определить „невозмущенные размеры“ клубка  $(\overline{h^2})_0^{1/2}$  согласно уравнению

$$(\overline{h^2})^{1/2} = \alpha (\overline{h^2})_0^{1/2}, \quad (8)$$

где  $\alpha$  — степень растяжения молекулярного клубка.

Современная термодинамическая теория линейных молекулярных клубков приводит к следующей функциональной зависимости  $A_2$  от  $M$ ,  $(\overline{h^2})^{1/2}$  и  $\alpha$  [17]:

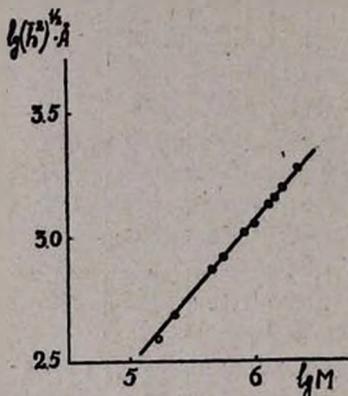


Рис. 5. Зависимость  $\lg (\overline{h^2})^{1/2}$  от  $\lg \overline{M}_w$  для растворов фракций наирита П в бензоле (О — точки, рассчитанные по уравнению (1)).

$$A_2 = \frac{16\pi}{18^{3/2}} N_A \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M^3} \ln \left[ 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\alpha^2 - 1) \right]. \quad (9)$$

Найденные по уравнениям (8) и (9) значения  $\alpha$  и  $(\bar{h}^2)^{3/2}$  приведены в таблице 1. В последнем столбце дано отношение  $\frac{(\bar{h}^2)^{3/2}_{\text{св. врщ.}}}{(\bar{h}^2)^{3/2}_{\text{св. врщ.}}}$ , среднее значение которого равно  $1,50 (\pm 0,02)$ .

Большая термодинамическая гибкость макромолекул полихлоропренового каучука (наирита П), по-видимому, связана с большой свободой вращения молекулярной цепочки вокруг связей С—С, соседних с двойными. Можно полагать, что силы электростатистического характера, обусловленные наличием хлора в диеновой цепи (дипольный момент связи С—Сl ~ 2,0 Д), должны привести к некоторому торможению внутреннего вращения молекулярных цепей, однако, из-за большого расстояния между полярными группами С—Сl вдоль цепи они практически мало влияют на гибкость макромолекул. Естественно полагать, что на гибкость макромолекулы полихлоропрена не влияет также наличие в ней малой доли *цис*-конфигурации присоединения 1,4 (см. табл. 2).

Таблица 2

Относительные „невозмущенные“ размеры  $(\bar{h}^2)^{3/2}_{\text{св. врщ.}}/(\bar{h}^2)^{3/2}_{\text{св. врщ.}}$  клубков некоторых полидиенов в растворе

Полимер	Метод	Ссылка
Натуральный каучук (полиизопрен- <i>цис</i> )	1,7	вискозиметр. [2]
Гуттаперча (полиизопрен <i>транс</i> -)	1,45	„ [2]
Полихлоропрен (в основном <i>транс</i> -)	1,50	светорасс. настоящая работа
Полибутадиен ( <i>цис</i> -98%)	1,76	вискозиметр. [3]

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов (ВНИИПОЛИМЕР)

Поступило 3 XI 1964

**ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿՆԵՐԻ ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԼՈՒՍԱՑՐՈՒՄԸ ԵՎ ՇԻՐՐՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՎԱՐՔԸ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ**

Ու. Նաիրիտ Ս-ի մակրոմոլեկուլների լուսացրումը և մածուցիկաբյունը լուծույթում

Ս. Վ. Գևորգյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան և Լ. Գ. Մելիքոնյան

Ս. մ. փ. ո. փ. ո. լ. մ.

Աշխատանքում ի մի են բերված պոլիքլորապրենային կառուցովի (նաիրիտ Ս-ի) ֆրակցիաների լուսացրման և բնութագրիչ մածուցիկութայն

ուսումնասիրության արդյունքները բնագրային լուծույթում,  $20^\circ$ -ում, մոլեկուլային կշիռների համեմատաբար մեծ ինտերվալում՝  $2,24 \cdot 10^5 \div 1,6 \cdot 10^6$ : Հետազոտված է նաև մակրոմոլեկուլների ծայրակետերի միջև եղած միջին քառակուսային հեռավորության կախումը մոլեկուլային կշիռից: Փորձնական տվյալների հիման վրա արտածված են հետևյալ առնչությունները՝

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0,70}, \quad (\overline{h^2})^{1/2} = 0,42 \overline{M}_w^{0,57} \text{ \AA},$$

որտեղ աստիճանացուցիչները բավարարում են հետևյալ պայմանին՝

$$[\eta] \sim M^a, \quad (\overline{h^2})^{1/2} \sim M^{\frac{1+a}{3}}:$$

Հիմնվելով զծային մակրոմոլեկուլների կծիկների ժամանակակից թերմոդինամիկական տեսության վրա, հաշվված են կծիկների չափերը իդեալական լուծիչում՝  $(\overline{h^2})^{1/2}$ , որի հարաբերությունը մակրոմոլեկուլի ծայրակետերի միջև եղած միջին քառակուսային հեռավորության նկատմամբ՝ հաշվված տեսականորեն, վալենտական կապի շուրջը ազատ պտույտի ենթադրությամբ, իրենից ներկայացնում է մակրոմոլեկուլի կծկման չափը և բնորոշում է շղթայի թերմոդինամիկական ճկունությունը: Մեր հետազոտած պոլիմերի համար (հիմնականում 1,4 տրանս-կոնֆիգուրացիայի նաիրիտ Ս), այն հավասար է  $1,50 (\pm 0,02)$ , որը վկայում է նրա մեծ թերմոդինամիկական ճկունության մասին: Այն, ըստ երևույթին, պայմանավորված է մոլեկուլային շղթաների կրկնակի կապին հարևան C—C կապի շուրջը պտտման բավականին մեծ ազատությամբ: Կարելի է ենթադրել, որ ջրորի առկայությամբ պայմանավորված դիենային շղթայում (C—C կապի դիպոլ մոմենտը  $\sim 2,0 D$  է) շղթայի երկայնքով C—C խմբերի մեծ հեռավորության պատճառով էլեկտրաստատիկ բնույթի ուժերը գործնականորեն չեն բերում մոլեկուլային շղթաների ներքին պտտման շոշափելի արգելակմանը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 483 (1964).
2. H. Wagner, P. Flory, J. Am. Chem. Soc., 74, 195 (1952).
3. W. K. Krigbaum, J. Pol. Sci., 28, 218 (1958).
4. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, ЖГФ, 29, 1117 (1959).
5. В. И. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах. Изд-во «Наука», М.—Л., 1964.
6. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808 (1959).
7. D. K. Carpenter, W. K. Krigbaum, J. Chem. Phys., 24, 1041 (1956).
8. M. Z. Huggins, J. Am. Chem. Soc., 64, 2716 (1942).
9. Z. H. Cragg, R. H. Sones, J. Pol. Sci., 9, 585 (1952).
10. A. M. Veuche, J. Am. Chem. Soc., 72, 1452 (1949).
11. P. Doty, R. Steiner, J. Chem. Phys., 18, 1211 (1950).
12. H. Benoit, J. Pol. Sci., 11, 507 (1953).
13. О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, 69, 371 (1959).
14. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей. АН СССР, М.—Л., 1959.
15. H. Markovitz, J. Chem. Phys., 20, 868 (1952).
16. I. Maunard, W. Mochel, J. Pol. Sci., 13, 251 (1954).
17. F. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067 (1957),