ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXI, № 11, 1968

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.13+678.763.2

СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА

А. В. ГЕВОРКЯН и Р. А. КАРАПЕТЯН

В статье приведены результаты исследования светорассеяния и вязкости растворов ряда образцов низкотемпературного (+10°) полихлоропрена в бензоле и тетрахлорметане. Изменение микроструктуры полихлоропрена в температурном интервале (40—10°) практически не сказывается на свойствах макромолекул в растворе, о чем свидетельствуют найденные уравнения типа Марка—Куна—Хаувинка: в бензоле $[\eta] = 1{,}76 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0{,}78}$ и в тетрахлорметане $[\eta] = 1{,}90 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0{,}70}$.

Снижение температуры при эмульсионной полимеризации диеновых мономеров приводит к некоторому изменению микроструктуры полученного полимера [1]. Не исключена возможность, что указанное обстоятельство может отразиться также на конформационных и термодинамических свойствах макромолекул в растворе, влияя тем самым, в частности, на величину постоянных в известном уравнении Марка—Куна—Хаувинка $[\eta] = KM^a$. Представляет определенный научный и практический интерес экспериментальная проверка такой возможности на примере растворов низкотемпературного полихлоропрена. Этот интерес значительно усиливается тем фактом, что в ряде случаев, при получении технических образцов этого полимера, с целью улучшения его физико-механических свойств прибегают к низкотемпературной полимеризации.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследуемые образцы полимера получены методом эмульсионной полимеризации при 10°, с применением нормального нонилмеркаптида калия в качестве регулятора [2]. Инициатором служил персульфат калия. В настоящей работе использовались нефракционированные образцы. Очистку и приготовление растворов для измерения проводили согласно описанному ранее методу (см. напр. [3]).

Исследовались светорассеяние и вязкость растворов шести различных образцов низкотемпературного полихлоропрена в бензоле и тетрахлорметане.

Инкремент показателя преломления для системы полихлоропрен—тетрахлорметан — $dn/dc \sim 0{,}1$, соответственно оптическая постоянная — $H \sim 0{,}8 \cdot 10^{-7}$. Так как в рассматриваемом интервале молекулярных весов асимметрия светорассеяния пренебрежимо мала, измерение интенсивности рассеянного света проводили только под углом 90°.

Из-за малой величины M ($<1 \cdot 10^6$) при определении характеристической вязкости растворов $[\eta]$ не учитывались также сдвиговые эффекты [4].

Все измерения проводились при температуре 20°.

На рисунках 1, 2 представлены результаты измерений вязкости и светорассеяния растворов полимеров.

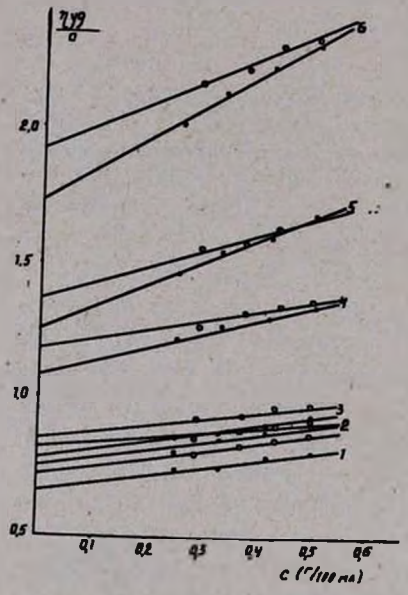

Рис. 1. Зависимость $\frac{\eta_{уд.}}{c}$ от c для растворов низкотемпературного полихлоропрена: ○ — в бензоле; ● — в тетрахлорометане.

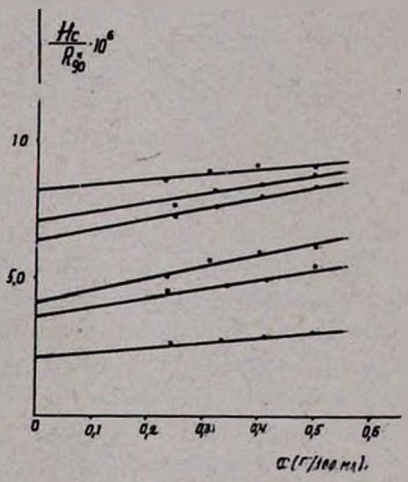

Рис. 2. Зависимость $\frac{Hc}{R^{\circ}_{90}}$ от c для растворов низкотемпературного полихлоропрена в тетрахлорметане.

Молекулярные характеристики, полученные экстраполяцией этих кривых k $c \to 0$, представлены в сводной таблице результатов измерения.

На рисунке 3 изображена зависимость характеристической вязкости растворов $[\eta]$ от молекулярного веса $\overline{M}_w$ (в двойном логарифмическом масштабе). Прямые, проведенные методом наименьшей суммы квадратов, позволяют написать следующие уравнения:

$$[\eta] = 1{,}76 \cdot 10^{-4}\, \overline{M}_w^{0{,}73} \qquad \text{(в бензоле)}. \qquad (1)$$

$$[\eta] = 1{,}90 \cdot 10^{-4}\, \overline{M}_w^{0{,}70} \qquad \text{(в } CCl_4\text{)}. \qquad (2)$$

Ранее, одним из авторов, для этого же полимера, с температурой полимеризации 40° были установлены [5, 6]:

$$[\eta] = 1{,}60 \cdot 10^{-4}\, \bar{M}_w^{0{,}70} \quad \text{(в бензоле)}, \qquad (1)$$

$$[\eta] = 1{,}82 \cdot 10^{-4}\, \bar{M}_w^{0{,}68} \quad \text{(в } CCl_4\text{)}. \qquad (2)$$

Таблица

Результаты измерения светорассеяния и вязкости растворов низкотемпературного полихлоропрена

№ образцов	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$[\eta]$, дл/г	
		в бензоле	в CCl_4
1	1,22	0,72	0,66
2	1,41	0,82	0,75
3	1,56	0,86	0,78
4	2,44	1,18	1,08
5	3,06	1,37	1,25
6	4,57	1,92	1,73

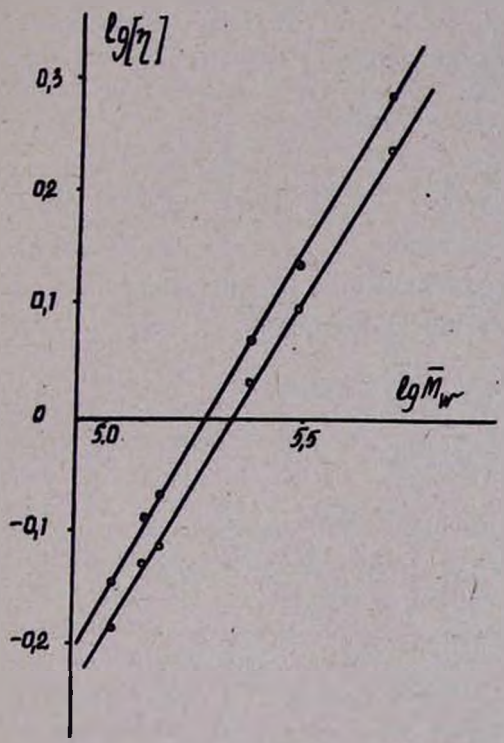

Рис. 3. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ для растворов низкотемпературного полихлоропрена: ●—в бензоле; ○—в тетрахлорметане.

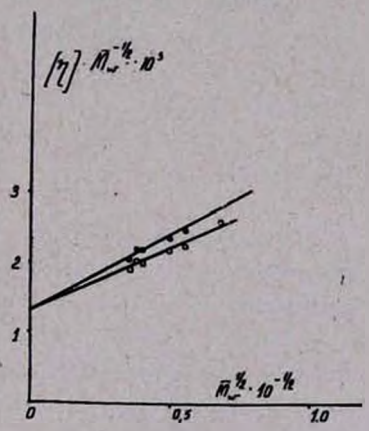

Рис. 4. Зависимость $[\eta]\, M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ для растворов низкотемпературного полихлоропрена: ●—в бензоле, ○—в тетрахлорметане.

Сравнение этих уравнений показывает, что некоторое изменение микроструктуры молекулярной цепочки полихлоропрена, вызванное понижением температуры, практически не сказывается на свойствах макромолекул в разбавленном растворе, что кажется нам вполне естественным для такого статически свернутого гибкого полимера как полихлоропрен [7]. Непосредственным подтверждением последнего может служить постоянство значения K_θ (или „невозмущенных размеров" $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ т. к. $K_\theta = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M}\right)^{3/2}$) равное $1{,}30 \cdot 10^{-3}$ (ср. [5, 9]), най-

денное графической экстраполяцией от неидеальных растворителей (см. рис. 4) [9].

В свете сказанного можно заключить, что некоторые данные, полученные в работе [10] для низкотемпературного полихлоропрена марки CG, являются мало вероятными и необоснованными.

Из приведенных уравнений видно, что при почти одинаковых значениях $[\eta]$ (что неоднократно наблюдалось на опыте) молекулярный вес полученного полимера с температурой несколько падает. Эта тенденция, по-видимому, обусловлена тем, что, как было экспериментально показано, в случае применения меркаптанов или меркаптидов в качестве регуляторов длины молекулярной цепочки, с понижением температуры расход последних заметно усиливается.

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов

Поступило 25 X 1967

ՑԱԾՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԼՈՒՍԱՑՐՈՒՄԸ ԵՎ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ ԵՎ Ռ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ամփոփում

Ներկա աշխատանքում բերված են ցածր ջերմաստիճանային պոլիքլորապրենի (+10°) մի քանի նմուշների լուծույթների լուսացրման և մածուցիկության ուսումնասիրության արդյունքները բենզոլում և CCl_4*-ում։*

Ցույց է տրված, որ պոլիքլորապրենի միկրոստրուկտուրայի որոշ փոփոխությունը, ջերմաստիճանի 40—10° ինտերվալում, պրակտիկորեն չի ազդում մակրոմոլեկուլի հատկությունների վրա լուծույթում։ Այդ մասին են վկայում մեր կողմից գտնված Մարկի—Կունի—Խաուվինկի տիպի հավասարումները՝ բենզոլում — $[\eta] = 1{,}76 \cdot 10^{-4}\, \overline{M}_w^{0{,}73}$ *և* CCl_4*-ում —* $[\eta] = 1{,}90 \cdot 10^{-4}\, \overline{M}_w^{0{,}70}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Maynard, W. Mochel*, J. Pol. Sci., 13, 251 (1954).
2. *Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян*, Арм. хим. ж., 21, 1968.
3. *А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян*, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 75, 81 (1966).
4. *А. В. Геворкян*, Арм. хим. ж., 19, 914 (1966).
5. *Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян*, ДАН, АрмССР, 41, 36 (1965).
6. *А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян*, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
7. *А. В. Геворкян*, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 195 (1966).
8. *А. В. Геворкян, Е. С. Егинян*, Изв. АН АрмССР, Физика, 3, 19 (1968).
9. *W. H. Stockmayer, M. Fixman*, J. Pol. Sci., 1c, 137 (1963).
10. *W. E. Mochel, J. B. Nichols*, J. Am. Chem. Soc., 71, 4082 (1949).