

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ
СОВМЕСТИМОСТЬ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

А. Ш. САФАРОВ, Л. Х. СИМОНЯН, М. Е. ОВСЕПЯН и А. В. ГЕВОРКЯН

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

Поступило 3 11 1971

Исследовано влияние природы растворителя на молекулярную совместимость смесей растворов полимеров 1,1,2-политрихлорбутадиена (ПТХБ) и хлорированного полиизопрена 1,4-*цис*-конфигурации (ХСКИ) в тетрахлорметане, хлороформе, дихлорэтане, бензоле, хлорбензоле и толуоле.

Рис. 4, библиографических ссылок 6.

Принято считать, что основными факторами, определяющими совместимость макромолекул в тройных системах, являются их полярность и конформация.

В случае образования в разбавленных (и умеренно концентрированных) смесях растворов полимеров молекулярных ассоциатов, являющихся зародышами образования пачек, а в дальнейшем и всей надмолекулярной организации, при условии их плотной упаковки, возникают сильные межмолекулярные взаимодействия. Изменяя характер этих взаимодействий и степень ассоциации макромолекул, можно улучшить их взаимопenetрацию и в конечном итоге увеличить концентрационный предел совместимости. Последнего можно добиться путем применения различных по природе растворителей как с термодинамической точки зрения, так и по полярности, изменяя тем самым конформацию растворенных макромолекул и дипольное взаимодействие полярных полимеров. Этим вопросам и посвящена настоящая работа, в которой делается попытка установить влияние роли общего растворителя на совместимость макромолекул в тройных системах.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Молекулярную совместимость тройных полимерных систем исследовали методами рефрактометрии, вискозиметрии и светорассеяния разбавленных и умеренно концентрированных растворов. Рассмотренная нами область концентраций лежит в пределах от 0,34 до 5 г/100 мл.

Исходный образец поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ПТХБ) получен по ранее описанному методу [1].

Хлорирование полиизопрена 1,4-*цис*-конфигурации (~96%) (ХСКИ) было проведено в 4—6%-ном растворе тетрахлорметана при постепенном повышении температуры от 20 до 74°. В качестве катализатора был применен азо-*бис*-изобутиронитрил. Содержание хлора в конечном продукте 65—66% (вес)*.

* Авторы выражают благодарность К. А. Торосян за любезное предоставление образцов ХСКИ.

Молекулярную совместимость смесей полимеров ПТХБ+ХСКИ исследовали в следующих растворителях: тетрахлорметане, хлороформе, дихлорэтане, бензоле, хлорбензоле и толуоле при 20°. Термостатирование растворов для вискозиметрических измерений осуществляли в стеклянном термостате с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Предварительную очистку и приготовление растворов проводили по методике [1].

На рисунке 1 представлены экспериментальные данные по зависимости удельной вязкости растворов ПТХБ+ХСКИ в тетрахлорметане от соотношения компонентов для различных концентраций.

Для ранее изученной нами пары хлорсодержащих полимеров ПТХБ и СПХБ (сополимер хлоропрена с диметилвинилэтилкарбинолом) в этом же изотропном растворителе была установлена резко выраженная несовместимость макромолекул, обусловленная сильными межмолекулярными взаимодействиями дипольного характера, приводящими к отрицательному отклонению $\eta_{уд}$ от аддитивности по всей области соотношений полимеров.

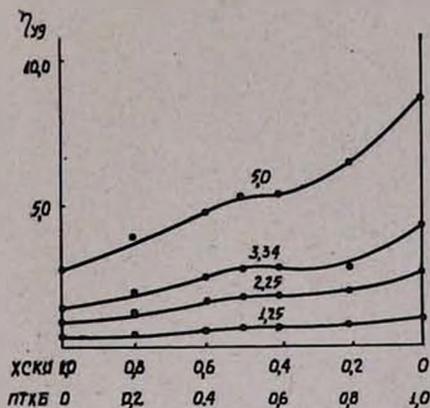


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости смесей растворов полимеров ХСКИ + ПТХБ в тетрахлорметане от соотношения компонентов при $t = 20^\circ$ (числа у кривых, концентрация в $г/100 \text{ см}^3$).

Как видно из рисунка 1, в данном случае зависимость вязкости смесей растворов полимеров от W имеет сглаженно S-образный характер, свидетельствующий о наличии в системе специфических, конкурирующих между собой взаимодействий, приводящих к образованию молекулярных ассоциатов преимущественно из однотипных макромолекул [2,3]. Примечательно, что инверсия знака кривизны происходит в области средних значений соотношений компонентов, после чего кривая выпрямляется, и при $\omega_{\text{ХСКИ}}/\omega_{\text{ПТХБ}} > 0,4$, близка к состоянию молекулярной совместимости. Естественно, что с уменьшением концентрации смесей полимеров S-образность кривых постепенно нивелируется, и, в итоге,

для $C \leq 1,25$ г/100 мл макромолекулы ПТХБ и ХСКИ практически совмещаются во всем диапазоне соотношений компонентов.

Непосредственным подтверждением изложенного может служить светорассеяние умеренно концентрированных смесей растворов полимеров [4], представленное на рисунке 2. Резкое увеличение интенсивности светорассеяния по сравнению с интенсивностью чистых компонентов обуславливается наличием в смесях растворов областей микронеоднородностей, являющихся следствием образования молекулярных ассоциатов. Здесь же, как и на рисунке 1, максимальное отклонение имеет место в области значений $\omega = 0,5$, когда больше вероятность флуктуаций концентраций в смеси растворов полимеров, а следовательно и образования микронеоднородностей, обуславливающих отклонение экспериментальных значений интенсивности светорассеяния от аддитивности.

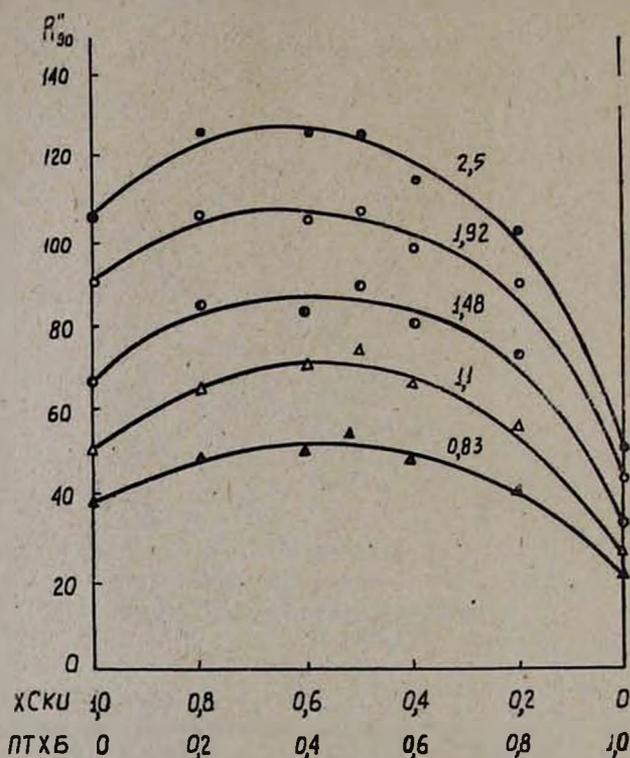


Рис. 2. Зависимость избыточной интенсивности светорассеяния смесей растворов полимеров ХСКИ + ПТХБ в тетрагидрометане от соотношения компонентов.

Измерения показателей преломления смесей растворов полимеров показали, что изменение оптических свойств системы с составом имеет линейный характер.

Влияние полярности среды на молекулярную совместимость рассматриваемой пары полимеров было изучено в растворах хлороформа и дихлорэтана, дипольные моменты которых соответственно равны 1,0 и 1,5 D.

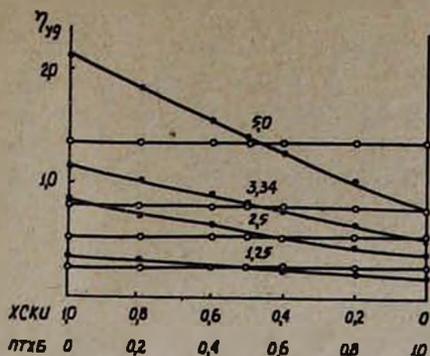


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости смесей растворов полимеров ХСКИ + ПТХБ в хлорсодержащих углеводородах от соотношения компонентов: \circ — в хлороформе; \bullet — в дихлорэтане.

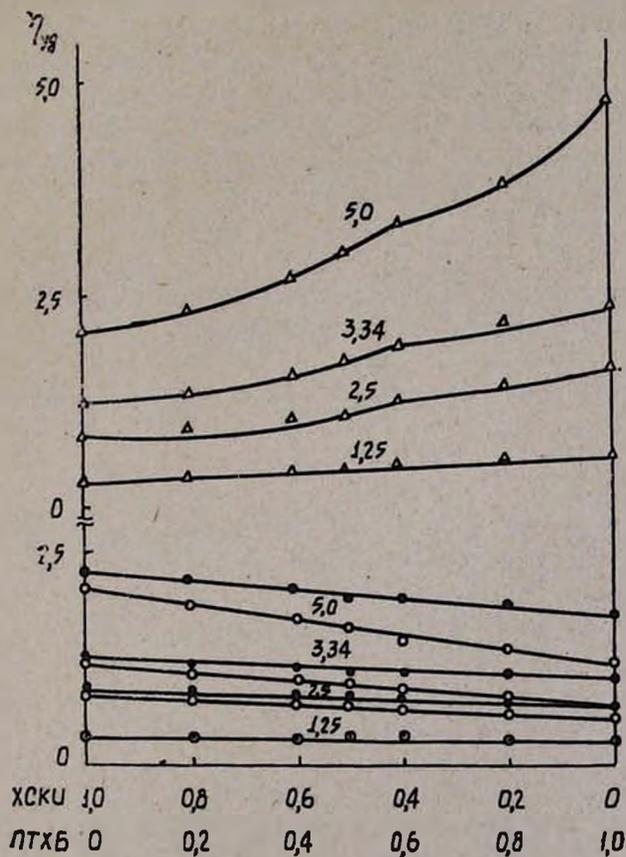


Рис. 4. Зависимость удельной вязкости смесей растворов полимеров ХСКИ + ПТХБ в углеводородах ароматического ряда: Δ — в бензоле; \bullet — в толуоле; \circ — в хлорбензоле.

Из приведенных данных (рис. 3) видно, что в в полярных растворителях кривые зависимости $\eta_{уд}$ от соотношения компонентов во всей рассмотренной области концентраций имеют почти прямолинейный характер, свидетельствующий об экранировании полярными группами растворителя диполь—диполь взаимодействий между растворенными макромолекулами полимеров, приводящих к их полной совместимости.

Представляло интерес сравнить совместимость ПТХБ+ХСКИ в растворителях ароматического ряда, отличающихся как по полярности, так и по термодинамическим свойствам.

Следует отметить, что молекулярные свойства разбавленных растворов чистых компонентов ПТХБ и ХСКИ в бензоле и тетрахлорметане практически не отличаются [4]; именно поэтому молекулярная совместимость этих полимеров в указанных растворителях имеет одинаковый характер.

Частичную сглаженность S-образности кривых в бензоле можно объяснить некоторой анизотропностью ароматического кольца, что еще раз подтверждает развиваемые нами представления о существенной роли полярности применяемого растворителя на совместимость макромолекул в тройных системах [6]. Дальнейшее увеличение полярности введением заместителей в бензольное кольцо приводит к выпрямлению кривых зависимости $\eta_{уд}$ от соотношения компонентов и полной молекулярной совместимости полимеров (рис. 4).

ԼՈՒՄԻՉԻ ԲՆՈՒՅԹԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՍՈԼԵԿՈՒԿՅՈՒՆ ՀԱՄԱՏԵԳԼԻՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Շ. ՍԱՅԱՐՈՎ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Մ. Ե. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է լուծիչի բնույթի ազդեցությունը պոլի-1,1,2-հոլորբուտադիեն-1,3-ի և քլորացված 1,4-ցիս-կոնֆիգուրացիայով պոլիիզոպրենի լուծույթների խառնուրդներում մոլեկուլային համատեղելիության վրա հետևյալ լուծիչներում՝ CCL_4 քլորոֆորմ, դիքլորիթան, բենզոլ, քլորբենզոլ և տոլուոլ:

Ցույց է տրված, որ ոչ բեկոային լուծիչներում՝ CCL_4 -ում և բենզոլում մածուցիկության կախումը խառնուրդի բաղադրությունից S-նման բնույթ ունի, որը վկայում է սխտեմում առանձնահատուկ, իրար հետ մրցակցող փոխազդեցությունների մասին, որոնք պայմանավորված են գլխավորապես միաէման մոլեկուլներից կազմված ասոցիատների առաջացմամբ:

Հաստատված է, որ ինչպես ալիֆատիկ, ախպես էլ արոմատիկ շարքի լուծիչների պոլյարության ավելացումը բերում է դիպոլային բնույթի միջմոլեկուլյար փոխազդեցությունների փոքրացմանը, որի պատճառով սխտեմը դառնում է լրիվ համատեղելի մոլեկուլյար մակարդակով քննված կոնցենտրացիաների ողջ դիսպագոնում:

INFLUENCE OF THE SOLVENT ON THE
MOLECULAR COMPATIBILITY IN POLYMER SOLUTIONSA. Sh. SAFAROV, L. Kh. SIMONIAN, M. Ye. HOVSEPIAN and
A. V. GEVORKIAN

S u m m a r y

The influence of the solvent on molecular compatibility of 1,1,2-polytrichlorobutadiene and chlorinated polyisoprene of 1,4-cis configuration in solution has been studied.

Tetrachloromethan, chloroform, dichloroethane, benzene and toluene were chosen as solvents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Геворкян, М. Е. Овсепян, А. Ш. Сафаров, Л. Х. Симонян, Уч. зап. ЕрГУ (в печати).
2. С. С. Воюцкий, А. Д. Зайончковский, Г. А. Резникова, Колл. ж., 18, 616 (1956).
3. В. Н. Кулезнев, В. М. Андреева, Высокомолекуляр. соед., 4, 1851 (1962).
4. W. Bushuk, H. Benoit, Canad. J. Chem., 36, 1617 (1958).
5. Л. Х. Симонян, А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, А. С. Маргарян, С. Г. Тадевосян, Уч. Зап. ЕрГУ, № 3, (1971).
6. M. Bank, J. Leffingwill, G. Thies, Macromolecules, 4, 43 (1971).