

СТРУКТУРА И НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ МОЛЕКУЛ
ПОЛИХЛОРИЗОПРЕНА В РАСТВОРАХ

А. В. ГЕВОРКЯН, Л. Х. СИМОНЯН и А. С. МАРГАРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский институт
полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 5 V 1972

Исследованы светорассеяние и вязкость ряда фракций полихлоризопрена (ПХИ) в тетрахлорметане, бензоле и двух θ -растворителях. Для исследованных систем установлены уравнения типа Марка—Куна—Хаувинка. Показано, что при переходе от полярной среды бензол+ацетон к неполярной тетрахлорметан+*n*-октан конформация молекул ПХИ в невозмущенном состоянии остается неизменной.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок. 10.

В последние годы неоднократно указывалось на специфическое влияние (электростатического характера) θ -растворителей на конформацию макромолекул в невозмущенном состоянии. Обобщая полученные экспериментальные данные для ряда виниловых полимеров и сополимеров по данному вопросу, Бенуа и Дондос [1—6] приходят к выводу, что современная термодинамика растворов полимеров справедлива лишь в неполярных растворителях, где возможность их самоассоциации исключается. Однако этот вывод не является бесспорным, если учесть то обстоятельство, что невозмущенные размеры макромолекул $(\bar{r}^2)_0^{1/2}$ были оценены расчетным путем — методом графической экстраполяции, предложенным Штокмайером и Фиксманом [7]. Поэтому современное состояние вопроса требует привлечения данных по конформации макромолекул непосредственно в θ -точке.

В настоящей работе, являющейся продолжением серии исследований конформационных свойств диеновых макромолекул в зависимости от структуры мономерного звена, рассматривается влияние полярности бинарных смесей θ -растворителей на невозмущенные размеры молекул ПХИ в растворах.

Экспериментальная часть

Исходный образец полимера был синтезирован эмульсионной полимеризацией 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 (β -хлоризопрена) при 30° в присутствии трет-додецилмеркаптана в качестве регулятора молекулярного веса полимера. Инициатором служила гидроперекись изопропилбензола.

Мономер имел следующие физико-химические показатели: $t_{\text{кип.}}$ 93°; d_4^{20} 0,9956; n_D^{20} 1,4688.

Полимер из латекса осаждали метиловым спиртом и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса, далее очищали многократной экстракцией парами ацетона и пересаждали из бензольного раствора метанолом и фракционировали при 20° методом дробного осаждения из 1% раствора в системе бензол—метанол, 4:1 (по объему). Таким образом были выделены 13 фракций, первая из которых не использовалась ввиду значительного содержания геля. Монодисперсность выделенных фракций контролировалась турбидиметрическим титрованием сильно разбавленных растворов [8]. Значения параметра $Q = M_w/M_n$ для ряда фракций представлены в таблице.

Таблица

Молекулярные характеристики фракций ПХИ в растворах

№ фракции	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	Q из кри- вых МВР	w весовая доля фракции	$[\eta]$, 100 $\text{см}^3/\text{г}$		$[\eta]_0$, 100 $\text{см}^3/\text{г}$	
				бензол	CCl_4	бензол + +ацетон	CCl_4 + +н-октан
II	2,90	1,10	0,030	0,66	0,89	0,44	0,43
IV	2,04	—	0,038	0,53	0,68	0,36	0,35
VI	1,38	1,23	0,085	0,42	0,52	0,295	0,29
VII	1,16	1,18	0,078	0,38	0,47	0,27	0,27
VIII	1,04	—	0,062	0,34	0,43	0,24	0,25
IX	0,90	1,16	0,045	0,32	0,38	0,23	0,23

Молекулярные веса фракций определяли в растворах тетрахлорметана визуальным круговым нефелометром при неполяризованном свете с длиной волны $\lambda_0 = 5460 \text{ \AA}$. Оптическая постоянная для данной системы полимер—растворитель оказалась равной $N = 0,67 \cdot 10^{-7}$. Характеристическую вязкость растворов определяли в тетрахлорметане, бензоле и в двух θ -растворителях (бензол+ацетон, 1:1,59, по объему, $T = 20^\circ$ и CCl_4 +н-октан, 1:2,4, $T = 19,2^\circ$) модифицированным вискозиметром типа Уббелоде (с висющим уровнем).

Время истечения использованных растворителей составило 100 сек. Поправками на кинетическую энергию и градиентную зависимость пренебрегали.

Значения θ -температуры были определены на основании молекулярно-весовой зависимости критической температуры смешения ряда фракций ПХИ в бинарных смесях [9].

Композицию θ -систем (смесь полярная и неполярная) подбирали таким образом, чтобы получить одинаковую температуру и тем самым исключить возможность изменения гибкости молекул ПХИ. Очистка и приготовление растворов проводились согласно ранее описанной методике [10].

Результаты измерений молекулярных характеристик сведены в таблицу.

Приведенная на рис. 1 зависимость (кр. проводились методом наименьших квадратов) характеристической вязкости растворов фракций от молекулярного веса (в двойном логарифмическом масштабе) позволяет написать для исследованных систем полимер—растворитель следующие соотношения типа Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = 1,35 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,70} \quad (\text{в тетрахлорметане}) \quad (1)$$

$$[\eta] = 1,82 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,65} \quad (\text{в бензоле}) \quad (2)$$

$$[\eta]_0 = 10 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{1,50} \quad (\text{бензол} + \text{ацетон}, 1:1,59; \quad (3) \\ \text{CCl}_4 + n\text{-октан}, 1:2,4)$$

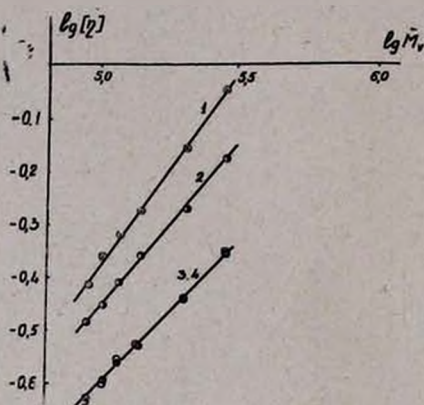


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ для ряда фракций ПХИ в растворах: 1 — тетрахлорметане; 2 — бензоле; 3 — бензол + ацетон, 1:1,59; $T = 20^\circ$; 4 — тетрахлорметан + n -октан, 1:2,4, $T = 19,2^\circ$.

Наряду со специфическими взаимодействиями полимер—растворитель электростатического характера на гауссовую структуру молекул в «невозмущенном» состоянии влияют также селективные взаимодействия (избирательная адсорбция), проявляющиеся в тройных полимерных системах (полимер—бинарная смесь) [4]. С этой точки зрения, по-видимому, можно рассматривать существование двух θ -точек, обнаруженное в работе Бенуа и Дондоса [3] для растворов полимеров в бинарных смесях.

Однако, как отмечалось выше, эти авторы основываются не на непосредственном эксперименте, а на экстраполяции данных вдали от θ -точки.

На основании конформационного анализа было установлено, что молекулы ПХИ обладают большой термодинамической гибкостью молекулярной цепи, обусловленной наличием электроотрицательного атома глора в мономерной единице, в значительной степени облегчающим

вращение вокруг единичной связи C—C, соседней с двойной. Среднее значение конформационного параметра $\sigma = (\bar{h}^2)_0^{1/2} / (\bar{h}^2)^{1/2}$, усредненное по всем фракциям, оказалось равным 1,25. При этом результаты по «невозмущенным размерам» $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ удовлетворительно согласуются со значениями, определенными графическими методами [7] на основании данных характеристической вязкости растворов фракций ПХИ в тетра-хлорметане и бензоле (рис. 2).

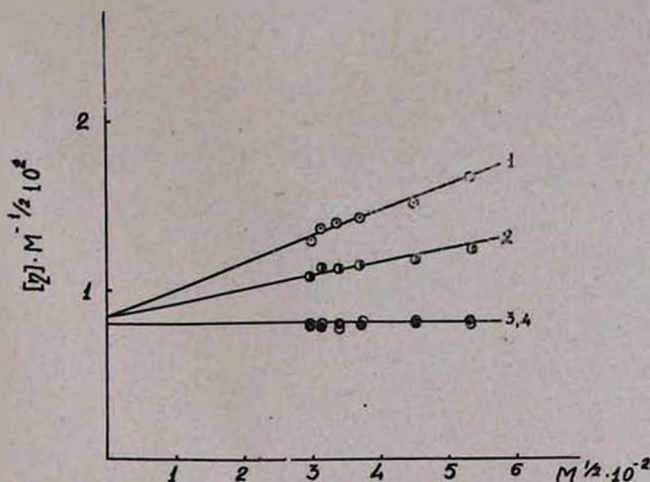


Рис. 2. Зависимость $[\eta] \cdot M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ (обозначение точек то же, что на рис. 1).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что при переходе от сильно полярной среды бензол+ацетон к совершенно неполярной CCl_4 +*n*-октан гауссовая структура макромолекул ПХИ в «невозмущенном» состоянии не искажается.

ՊՈԼԻՔԼՈՐԻՉՈՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ ՁԽՈՏՈՐՎԱԾ ՉԱՓԵՐԸ ԼՈՒՄԻՆՅԹՈՒՄ

Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԴՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ և Ա. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են պոլիքլորիդոպրենի ֆրակցիաների լուսացրումն ու մածուցիկությունը տեսարարորմեթանում, բենզոլում և երկու θ -լուծիչներում: Ուսումնասիրված պոլիմեր—լուծիչ սիստեմների համար հաստատված են Մարկի-Կոմի-Հաուվինկի տիպի հավասարումները:

Ցույց է տրված, որ բենզոլին լուծիչների խառնուրդից ոչ բենզոլին անցնելիս պոլիքլորիդոպրենի մակրոմոլեկուլի կոնֆորմացիան չի փոփոխվում:

THE STRUCTURE AND THE DIMENSIONS
OF POLYCHLOROISOPRENE MOLECULES IN SOLUTIONS

A. V. GEVORKIAN, L. Ch. SIMOMIAN and A. S. MARGARIAN

Light scattering and viscosity of different polychloroisoprene fractions have been studied in polar and non polar media and it has been shown that the polarity of the medium does not effect the conformation of the macromolecules.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, Makromol. chem., 130, 233 (1969).
2. A. Dondos, H. Benoit, Europ. Polym. J., 4, 561 (1968).
3. A. Dondos, H. Benoit, J. Pol. Sci., B7, 335 (1969).
4. A. Dondos, H. Benoit, Makromol. Chem., 129, 35 (1969).
5. A. Dondos, H. Benoit, Europ. Polym. J., 6, 1439 (1970).
6. A. Dondos, Makromol. Chem., 135, 181 (1970).
7. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Pol. Sci. C1, 137 (1963).
8. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 333 (1965).
9. V. Creschenzl, P. Flory, J. Am. Chem. Soc., 86, 141 (1964).
10. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН Арм. ССР. Физ. 1, 75 (1966).