

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.19:541.64

БЛИЖНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК И АКТИВНОСТЬ
РАСТВОРИТЕЛЯ

А. К. ДАДИВАНЯН, Р. С. АВОЯН, А. В. МУШЕГЯН и В. Ю. АГАСАРЯН

Ереванский государственный университет
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 XI 1976

Исследована активность растворителя в бензольных растворах полиэтиленоксида и полихлоропрена, в которых существует корреляция ориентаций молекул полимера и растворителя.

Для исследованных систем определена функция группирования. Показано, что в растворах полихлоропрена образуются скопления молекул растворителя, а в системе полиэтиленоксид-бензол молекулы растворителя избирательно сорбируются имеющимися на макромолекулах активными центрами. Делается предположение, что этими центрами являются атомы кислорода.

Рис. 2, библиограф. ссылки 13.

Как было показано в ряде работ, в растворах и гелях полимеров существует ближний ориентационный порядок—ориентация молекул растворителя относительно полимерных цепей [1—3]. Ближний ориентационный порядок оказывает сильное влияние на оптические, электрические и термодинамические свойства полимеров [1—10]. Недавно были получены данные, свидетельствующие о том, что относительно макромолекул могут ориентироваться только молекулы растворителя, непосредственно контактирующие с полимерной цепью [3, 11].

Однако до последнего времени не выяснено, как происходит сорбция молекул растворителя в системах с ближним ориентационным порядком—распределяются ли молекулы растворителя в полимере равномерно или образуются их скопления. Этот вопрос может быть решен при исследовании активности растворителя в системах полимер—растворитель, в которых существует ближний ориентационный порядок.

Нами была исследована активность растворителя в системах полихлоропрен (ПХП)—бензол и полиэтиленоксид (ПЭО)—бензол. Для обнаружения ближнего ориентационного порядка в системе ПЭО—бензол была исследована фотоупругость образцов ПЭО, набухших в

бензоле и хлороформе. Исследования активности растворителя проводились на стандартной установке. Фотоупругость исследовалась на установке с пьезотропным эллиптическим компенсатором, снабженным полутенью.

Были использованы образцы ПХП с молекулярными весами (M), равными $2,1 \times 10^5$ и 8×10^3 и ПЭО с M 4×10^2 , 2×10^3 и 9×10^5 . Пленки для исследования фотоупругости готовились выпариванием на ртутной подложке бензольных растворов полимеров, в которые для сшивки была добавлена перекись дикумила. Пленки подвергались УФ облучению. В результате происходило сшивание пленок, что было необходимо для исследования их фотоупругости в набухшем состоянии.

При исследовании активности система выдерживалась при определенной температуре до установления постоянного давления насыщенных паров над раствором. Все исследования проводились при 21° .

Путем исследования фотоупругости набухших образцов была определена зависимость двойного лучепреломления Δn от приложенного напряжения σ . Эти данные позволили определить сегментную анизотропию $\alpha_1 - \alpha_2$ по соотношению [13]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{45kT}{2\pi(\bar{n}^2 + 2)^2} \frac{\Delta n}{\sigma} \quad (1)$$

где $\bar{n}$ — показатель преломления образца, равный $(n_p^2 v_p + n_k^2 v_k)^{1/2}$, n_k и n_p — показатели преломления полимера и растворителя, v_k и v_p — объемные доли полимера и растворителя, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Величина оптической анизотропии ПЭО оказалась равной $20 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ в хлороформе и $40 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ в бензоле. Такое различие оптической анизотропии может быть обусловлено только наличием в гелях ближнего ориентационного порядка, т. к. другие причины (конформационные измерения макромолекул, изменение качества растворителя и др.) не могут вызвать изменения анизотропии поляризуемости молекулы ПЭО в 2 раза. Как было показано в ряде работ, в растворах и гелях ПХП в ароматических растворителях также существует ближний ориентационный порядок [1, 3, 11].

По значениям давления насыщенных паров над раствором была определена активность растворителя a , равная отношению давления насыщенных паров растворителя над раствором p к давлению насыщенных паров над чистым растворителем p_0 .

Зависимость активности от объемной доли растворителя v , приведена на рис. 1. Исследование активности, как отмечалось выше, позволяет определить характер упаковки молекул растворителя относительно макромолекул [12]. Упаковка характеризуется функцией группирования G_{11}

$$G_{11} = \frac{1}{V} \int \int [F_2(i, j) - 1] d(i) d(j) \quad (2)$$

где i и j — молекулы растворителя, V — объем раствора, $F_2(i, j)$ — функция распределения.

$\frac{1}{V^2} F_2(i, j) d(i) d(j)$ — вероятность того, что молекулы i и j находятся в положениях, определяемых координатами (i, j) в пределах $d(i)$ и $d(j)$.

Величина $v_2 G_{11}/v_1$, где v_1 — мольный объем растворителя, равна среднему числу молекул растворителя вблизи данной молекулы растворителя сверх их числа, характерного для случайного распределения. Таким образом, эта величина служит мерой опоспособности молекул к образованию скоплений, поэтому G_{11} называется функцией группирования. При $G_{11} > 0$ молекулы растворителя образуют скопления, отсутствующие при $G_{11} < 0$. Функция группирования связана с активностью растворителя соотношением

$$\frac{G_{11}}{v_1} = (v_2 - 1) \frac{\partial}{\partial a_1} \left(\frac{a_1}{v_1} \right) - 1 \quad (3)$$

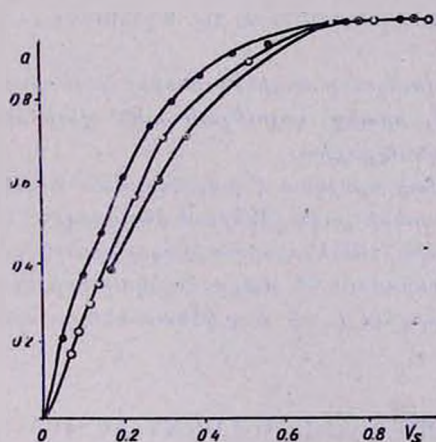


Рис. 1. Зависимость активности от объемной доли растворителя: ● — система ПХП—бензол, ○ — система ПЭО—бензол ($M=2 \times 10^3$), ○ — система ПЭО—бензол ($M=4 \times 10^3$).

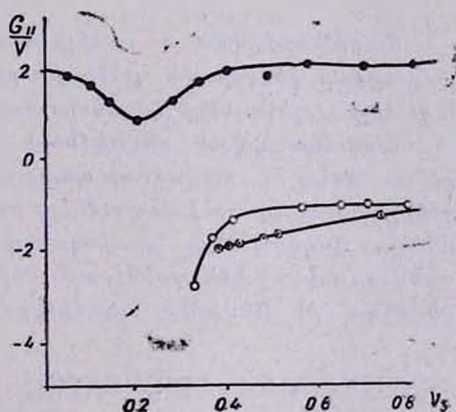


Рис. 2. Зависимость функции группирования от объемной доли растворителя: ● — система ПХП—бензол, ○ — система ПЭО—бензол ($M=2 \times 10^3$), ○ — система ПЭО—бензол ($M=4 \times 10^3$).

Обработав данные, приведенные на рис. 1, мы определили функцию группирования для исследованных систем по соотношению [3]. Зависимость ее от объемной доли растворителя приведена на рис. 2. Как видно из рисунка, для системы ПХП—бензол функция группирования положительна по всей исследованной области концентраций. Это свидетельствует об образовании в этой системе скоплений молекул рас-

творителя. Данные же для системы ПЭО—бензол говорят об отсутствии в ней скопления молекул растворителя. Напротив, отрицательные значения функции группирования позволяют заключить, что на макромолекулах имеются активные центры, которые избирательно сорбируют молекулы растворителя. В системе ПХП—толуол определяющую роль играют дисперсионные взаимодействия, в то время как в системе ПЭО—бензол существенны также водородные связи [13] между атомами кислорода ПЭО и водорода бензола. При этом следует отметить, что энергия водородной связи значительно выше энергии дисперсионного взаимодействия между двумя валентно не связанными атомами. Поэтому мы полагаем, что в случае системы ПЭО—бензол активными центрами, сорбирующими молекулы растворителя, являются атомы кислорода. В случае системы ПХП—толуол, где взаимодействия между какой-либо парой атомов не преобладают, молекулы растворителя не сорбируются избирательно, а равномерно распределяются вдоль полимерной цепи, при этом могут образоваться скопления молекул растворителя.

ԿՈՐՄԵՐՈՐՇՄԱՆ ՄԵՐՁԱՎՈՐ ԿԱՐԳԸ ԵՎ ԼՈՒՄԻՋԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Կ. ԴԱԴԻՎԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ԱՎՈՅԱՆ, Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ Ե Վ. ՅՈՒ. ԱՂԱՍԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լուծիչի ակտիվությունը պոլիէթիլենօքսիդի և պոլիքլորոպրենի բենզոլային լուծույթներում, որտեղ գոյություն ունի պոլիմերի և լուծիչի մոլեկուլների կոդմորոշման կորելյացիա:

Ուսումնասիրված սիստեմների համար որոշված է խմբավորման ֆունկցիան: Ցույց է տրված, որ պոլիքլորոպրենի լուծույթներում ձևավորվում են լուծիչի մոլեկուլների խտացումներ, իսկ պոլիէթիլենօքսիդ—բենզոլ սիստեմում լուծիչի մոլեկուլները ընտրողաբար սորբվում են մակրոմոլեկուլների վրա գտնվող ակտիվ կենտրոններում: Ենթադրվում է, որ այդ կենտրոնները հանդիսանում են թթվածնի ատոմները:

SHORT-RANGE ORIENTATION ORDER AND SOLVENT ACTIVITY

A. K. DADIVANIAN, R. S. AVOYAN, A. V. MUSHEGHIAN
and V. Yu. AGHASSARIAN

The solvent activity has been investigated in benzene solutions of polyethylene oxide and polychloroprene. It was shown that there exists a correlation of polymer and solvent molecule orientation in these solutions.

The clustering function for the studied systems was determined. It was shown that clustering of solvent molecules predominates in polychloroprene solutions, while selective sorption on active centers of macromolecules takes place in the polyethylene oxide—benzene system. These active centers are supposed to be oxygen atoms.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, ДАН СССР, 153, 1062 (1963).
2. E. V. Frisman, A. K. Dadivanian, J. Pol. Sci., C18, 1007 (1967).
3. A. K. Dadivanian, Polymer Preprints, 16, № 2, 654 (1975).
4. Э. В. Фрисман, В. Я. Андрейченко, Высокомол. соед., 4, 1559 (1962).
5. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Высокомол. соед., 8, 1359 (1966).
6. A. N. Gent, T. H. Kuap, J. Pol. Sci., A-2, 2, 927 (1971).
7. C. S. Oug, R. S. Stefn, J. Pol. Sci., A-2, 12, 1599 (1974).
8. M. H. Liberman, L. C. Debolt, P. J. Flory, J. Pol. Sci., A-2, 18, 187 (1974).
9. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Ю. А. Бессонов, А. И. Подлесняк, Л. В. Адамови, М. В. Цилипоткина, А. И. Королева, Высокомол. соед., A13, 2454 (1971).
10. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Высокомол. соед., B16, 28 (1974).
11. А. К. Дадиванян, В. Х. Гарибян, Ж. А. Саркисян, В. М. Асланян, Высокомол. соед., A17, 745 (1975).
12. Б. Зимм, сб. «Современные проблемы биофизики», ИЛ, М., 1961, т. I, стр. 159.
13. C. Booth, C. J. Devoy, Polymer, 12, 309 (1971).