

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

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

К вопросу оценки $\alpha_{\text{виск.}}^*$ и термодинамическая гибкость
 макромолекул полихлоропренового каучука**

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР Н. М. Кочаряном 20/II 1965)

Изучение гибкости макромолекул следует рассматривать как одну из важных задач исследования структуры полимеров, поэтому установление количественной связи между свойствами макромолекул в растворе и их гибкостью представляет значительный интерес.

Количественной характеристикой термодинамической (равновесной) гибкости служит отношение экспериментального найденного значения размера макромолекулы в идеальном растворителе $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ к величине соответствующей модели свободного вращения $(\bar{h}^2)_f^{1/2}$. Однако возможность применения метода светорассеяния при одновременном определении „невозмущенных размеров“ клубков $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ и молекулярных весов \bar{M} макромолекул в идеальном растворителе (если θ смесь растворителей) ограничено соблюдением условия $\frac{dn}{dc} \gg n_0' - n_0''$ (где n_0' и n_0'' показатели преломления компонентов смеси), не говоря о практической невозможности определения размеров макромолекул, веса которых не превышает $3-5 \cdot 10^5$ (за исключением жестких цепей). Поэтому в экспериментальных работах часто используют гидродинамические методы, в которых о размерах макромолекул судят по их гидродинамическим свойствам в растворе. Среди них наиболее широко применим вискозиметрический метод, основанный на том, что характеристическая вязкость $[\eta]$ раствора пропорциональна отношению эффективного гидродинамического объема макромолекулы ($V \sim (\bar{h}^2)^{3/2}$) к их молекулярному весу (1)

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{\bar{M}}, \quad (1)$$

где

$$(\bar{h}^2)^{3/2} = \alpha (\bar{h}^2)_0^{3/2}. \quad (1a)$$

Однако вискозиметрический способ определения степени растяжения макромолекулы ($\alpha_{\text{вискоз.}}$) при оценке ее термодинамической гиб-

* Степень растяжения молекулярного клубка в растворе.

** Настоящая статья относится к циклу работ „Светорассеяния и гидродинамическое поведение макромолекул полихлоропрена в растворе“.

кости согласно уравнениям (1) и (1a) не достаточно точен, ввиду экспериментально и теоретически установленного факта зависимости коэффициента Φ от качества растворителя (*).

Основываясь на современной теории гидродинамических свойств (2), мы при определении степени растяжения клубка в растворе используем соотношение

$$z^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_0} \cdot \beta, \quad (2)$$

вводя поправочный коэффициент $\beta = \frac{\Phi}{\Phi'} = 1.362$, где $\Phi = 2.86 \cdot 10^{21}$ теоретическое значение коэффициента Флори, превосходящее экспериментальное ($\Phi' = 2.1 \cdot 10^{21}$ для линейных гибких макромолекул в хорошем растворителе) на величину, заметно превышающую ошибку опыта. Это объясняется тем, что теоретическое значение Φ получено на основе гауссовой статистики и поэтому, строго говоря, справедливо лишь для θ растворителя. В хороших растворителях взаимодействие макромолекулы с растворителем (неоднородное разбухание клубка), влияя на характер распределения звеньев в клубке, может приводить к изменению значения Φ от $2.86 \cdot 10^{21}$ до $1.68 \cdot 10^{21}$ (для предельного случая очень больших объемных эффектов) (3). Последнее обстоятельство и учтено в настоящей работе при определении $z_{\text{виск}}^3$ макромолекулы полихлоропренового каучука в растворе для оценки ее термодинамической гибкости с использованием значений (h^2) и M в хорошем растворителе, измеренных методом светорассеяния. Заметим, что указанным способом рассчитанные z могут с сравнительно большой точностью (чем при допущении $\beta = 1$) применяться при апробировании термодинамической теории второго вириального коэффициента A_2 линейных клубков (4).

Исследуемый полимер представлял собой полихлоропреновый каучук (наирит П), полученный методом эмульсионной полимеризации при 40°C . Фракции полимера осаждались из 1% раствора в бензоле метанолом и высушивались в вакууме при сравнительно низкой температуре (20°C), во избежание структурирования образцов. Были выделены 15 узких фракций, высокомолекулярные из которых (8 фракций) исследованы в настоящей работе.

Молекулярные веса и размеры макромолекул фракций определялись в четыреххлористом углероде на визуальной круговой нефелометрической установке с введением поправки на асимметрию индикатриссы светорассеяния (см., напр., (5)). При исследовании использовался неполяризованный монохроматический пучок света с $\lambda = 5460 \text{ \AA}$, а в качестве стандарта для определения приведенной интенсивности растворов (R_0) был выбран бензол, R_{90} которого равна $16.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$.

Оптическая постоянная K для данной системы полимер—растворитель оказалась равной $K = 0.72 \cdot 10^{-7}$. Перед измерением светорассеяния растворы всех фракций очищались центрифугированием в те-

чение 45 мин. при 20000g. Результаты измерений представлены в таблице.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ растворов фракций определялась вискозиметром типа Освальда в четыреххлористом углероде и в θ растворителе. Значение θ температуры, равной 21°C (для смеси бензол 82,45% + 17,55% метанол), определялось на основании зависимости критической температуры полного смешения полимера с растворителем (T_c) от молекулярного веса (⁶)

$$T_c = \theta \left(1 - \frac{b}{M^{1/2}} \right). \quad (3)$$

Из уравнения следует, что θ является предельной критической температурой смешения при $M \rightarrow \infty$ (фиг. 1). Результаты измерений приведены в сводной таблице.

Зависимости характеристической вязкости фракций $[\eta]$ и размеров макромолекул $(\bar{h}^2)^{1/2}$ в четыреххлористом углероде, а также $[\eta]$ в θ растворителе от молекулярного веса (в двойном логарифмическом масштабе) приведены на фиг. 2 и 3. В пределах ошибки эксперимента кривые оказались строго линейными и в интервале молекулярных весов $1,51 \cdot 10^6 + 4,2 \cdot 10^5$ могут быть описаны уравнениями:

$$\begin{aligned} [\eta] &= 1,82 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,69}, \\ (\bar{h}^2)^{1/2} &= 0,46 \bar{M}_w^{0,56} \text{ \AA}, \\ [\eta]_{\theta} &= 13,34 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{1,50}. \end{aligned} \quad (5)$$

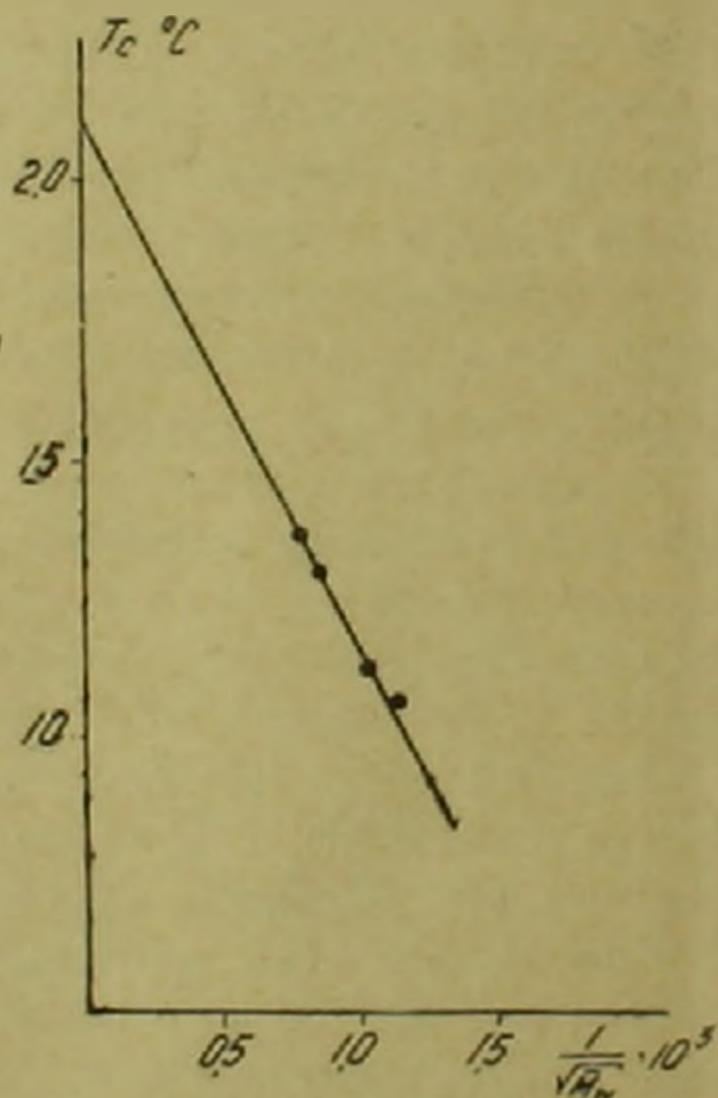
где экспоненты (в CCl_4) удовлетворяют условиям

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

Здесь $a = \frac{1+3\varepsilon}{2}$, отсюда значение ε ,

обусловленное взаимодействием дальнего порядка в полимерной цепочке („объемные эффекты“), равно 0,12. Теоретическое значение ε лежит в пределах $0 < \varepsilon < 0,2$ (⁷).

Современные термодинамические (и статистические) теории растворов линейных клубкообразных макромолекул устанавливают связь между молекулярным весом M , вторым вириальным коэффициентом A_2 , размерами клубков в растворе $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и со степенью их растяжения α . Так, например, теория Флори—Орофино (⁸) приводит к соотношению



Фиг. 1. Зависимость температуры полного смешения T_c от молекулярного веса для некоторых фракций полихлоропрена (наирита П).

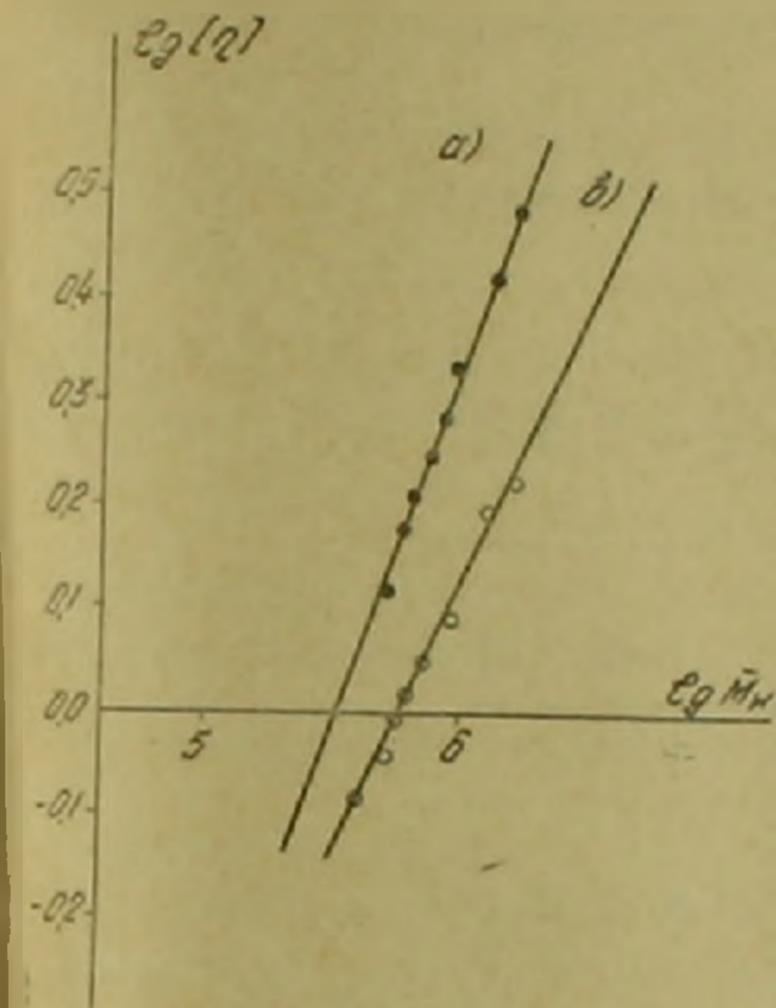
$$A_2 = \frac{2^{1/2} \pi^{1/2}}{3^{1/2}} \cdot N_A \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M^2} \psi(z), \quad (7)$$

где N_A — число Авогадро; $\psi(z)$ — функция от степени растяжения клубка α

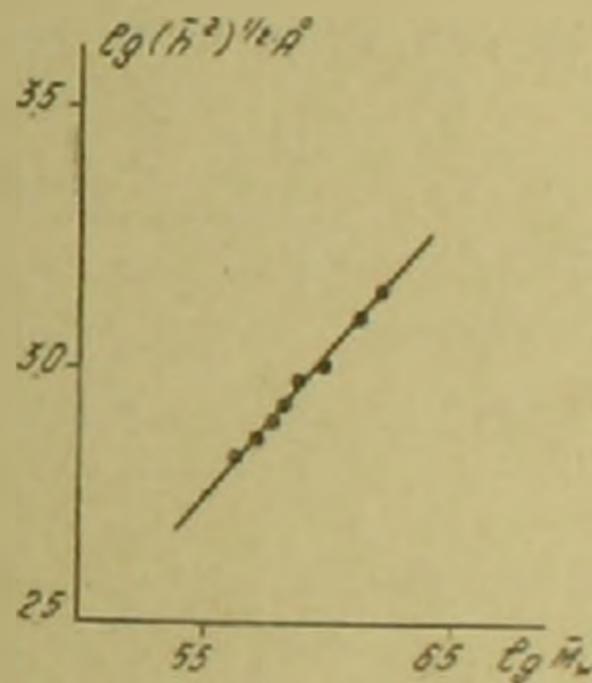
$$\psi(z) = \frac{4}{3^{1/2}} \ln \left[1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (z^2 - 1) \right]. \quad (8)$$

На фиг. 4 приведены кривые функции $\psi(z)$ от z согласно некоторым из существующих теорий A_2 , взятые из работы (9), и экспериментальные точки, рассчитанные на основе (7), имеющей общий характер, для макромолекул полихлоропрена (наирит II) в CCl_4 .

Из рисунка видно, что точки в

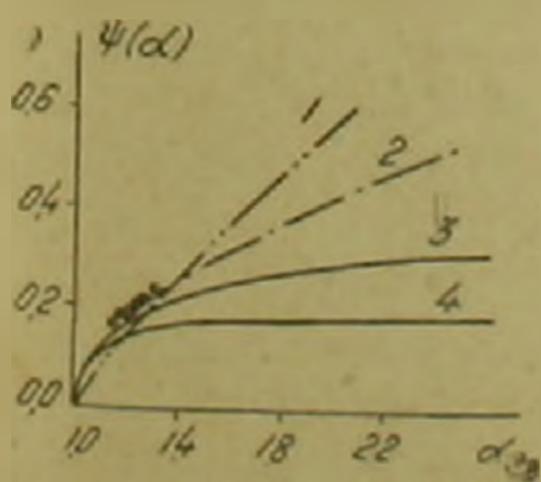


Фиг. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ для растворов фракций наирита II в CCl_4 .



Фиг. 3. Зависимость $\lg (\bar{h}^2)^{1/2}$ от $\lg \bar{M}_w$ для растворов фракций наирита II в CCl_4 .

основном группируются вокруг кривой Флори—Кригбаума—Орофино. К сожалению, изучение хода кривой $\psi(z)$ в области $z > 1,4$ не представляется возможным в связи с ограничением молекулярных весов линейного полихлоропрена до порядка $1 + 2 \cdot 10^6$, что, очевидно, обусловлено наличием в нем двойных связей, приводящих к структурированию высокомолекулярных образцов.



Фиг. 4. Ход функции $\psi(\alpha)$ от α согласно теориям Флори—Кригбаума—Орофино (1 и 2), Птицына—Эйзнера (3) и экспериментальные точки для полихлоропрена (наирит II) в CCl_4 .

Значения $(\bar{h}^2)_f^{1/2}$ соответствующей модели свободного вращения рассчитывались по формуле

$$(\bar{h}^2)_f^{1/2} = 5,57 \sqrt{\rho} A \quad \text{или} \quad (\bar{h}^2)_f^{1/2} = 0,591 \sqrt{M} A \quad (8)$$

согласно (10) для полихлоропренового каучука (синтезированного эмульсионной полимеризацией, при $40^\circ C$), с учетом цис- и транс-конфигураций, а также сочленений 1,2 и 3,4 в полимере.

Таблица

Результаты измерений молекулярных характеристик фракций полихлоропренового каучука (наирит П) в растворе

№№	$[\eta] \text{ (г/дл)}^{-1}$		\bar{M}_w	$\Lambda_2 \cdot 10^4$	$(\bar{h}^2)^{1/2} \cdot \text{Å}$	$a_{\text{вискоз.}}$	$(\bar{h}^2)_f^{1/2} \cdot \text{Å}$	$\frac{(\bar{h}^2)_f^{1/2}}{(\bar{h}^2)_f^{1/2}}$	$(\bar{h}^2)_0^{1/2} \cdot \text{Å}$	$\frac{(\bar{h}^2)_0^{1/2}}{(\bar{h}^2)_f^{1/2}}$
	в CCl_4	θ-растворитель								
II	3,02	1,66	1.610.000	2,2	1385	1,34	750	1,85	1030	1,37
III	2,60	1,55	1.340.000	2,2	1250	1,31	682	1,83	955	1,40
IV	2,14	1,24	938.000	2,3	1090	1,30	570	1,73	770	1,35
V	1,77	1,12	762.000	2,4	916	1,28	515	1,78	717	1,39
VI	1,63	1,03	645.000	2,5	820	1,28	474	1,73	640	1,35
VII	1,50	0,99	600.000	2,4	774	1,26	455	1,70	616	1,35
VIII	1,32	0,90	513.000	2,6	710	1,25	423	1,68	568	1,34
IX	1,16	0,82	420.000	2,8	646	1,24	382	1,69	520	1,37

Результаты вычислений $(\bar{h}^2)'$, а также значений z и $(\bar{h}^2)''$, рассчитанные по уравнениям (1а) и (2), приведены в таблице. В последнем столбце дано отношение $(\bar{h}^2)''/(\bar{h}^2)'$, среднее значение которого 1,37 в пределах ошибки эксперимента хорошо согласуется с результатами предыдущих работ по изучению светорассеяния и гидродинамического поведения макромолекул полихлоропреновых каучуков в растворе (10, 11).

Другой характеристикой равновесной гибкости гауссовой цепи служит величина, обратная числу мономерных единиц S , входящих в один сегмент.

Известно, что контурная длина (т. е. длина полностью вытянутой цепи без деформации валентных углов) макромолекулы L равна

$$L = NA.$$

С другой стороны, для гауссовых цепей (при числе статистических сегментов $N \gg 1$) справедливо соотношение (12)

$$\bar{h}^2 = NA^2 \text{ при условии } h \ll L.$$

Для макромолекул полихлоропренового каучука (наирита П) с учетом микроструктуры цепи (13) на основании данных таблицы получаем, что длина статистического сегмента Куна $A = \frac{h^2}{L} = 11,7 \text{ \AA}$, а число мономерных единиц $S = 2,3$.

Большая термодинамическая гибкость макромолекул полихлоропренового каучука, по-видимому, связана с большой свободой вращения молекулярной цепочки вокруг связей С — С соседних с двойным.

Можно полагать, что силы электростатического характера, обусловленные наличием хлора в диеновой цепи (дипольный момент связи С — С1 ~ 2 , ОД), практически не оказывают влияния на гибкость макромолекулы, из-за большого расстояния между полярными группами С — С1 вдоль цепи (14). На гибкость цепи практически не оказывает влияния также наличие малой доли цис-конфигурации присоединения 1,4 ($\sim 10\%$). На наш взгляд, изучение светорассеяния полихлоропреновых каучуков (с целью выяснения характера зависимости гибкости от микроструктуры цепи) с различным содержанием цис- и транс-конфигураций, а также сочленений 1,2 и 3,4 несомненно должно представлять определенный интерес и может стать предметом детального исследования.

Всесоюзный научно-исследовательский
проектный институт полимерных продуктов

ԳՆԱԽԱՆՄԱՆ ԽՈՂԻՐ և ԱՍԻՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ԿԱՆՑՈՒԿԻ ՄԵԿՐՈՒՄՆԵՐԻ ՔԵՐՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԵԿՎԱՏԻՈՆՆԵՐ

Աշխատանքում արծարծված է պոլիմերների ստրուկտուրայի (լուծույթում) ուսումնասիրության կարևոր հարցերից մեկը՝ լուսացրման և մածուցիկության մեթոդների համագրքմամբ: Հիմնվելով զծային կծիկանման մակրոմոլեկուլների մամանակակից հիդրոդինամիկ տեսության վրա, առաջարկված է կծիկի ձգվածության շափը լուծույթում գնահատելու համար սգտագործել հայտնի առնչությունը՝

$$\alpha^2 = \frac{[\eta]}{[\eta]_0} \cdot \beta,$$

մտցնելով ուղղման գործակից $\beta = 1.362$: Այդ եղանակով հաշված է նախրիտ II-ի 5 րարծրամոլեկուլյար ֆրակցիաների մակրոմոլեկուլների շափերը իդիսոյական (B) լուծիչում, սգտագործելով լավ լուծիչում (CCl₄) որոշված մոլեկուլյար կշռի \bar{M}_w և մակրոմոլեկուլի շափերի $(\bar{h}^2)^{1/2}$: համար ստացված արժեքները:

Հետազոտված ֆրակցիաների համար փորձով ստացված և տեսականորեն հաշված վալենտական կապի շուրջը ագտ պտույտի ենթադրությանր, միջին րատակուսային ծայրակետային հեռավորությունների հարաբերությունը՝ որը բնորոշում է շղթայի ճկունությունը, ստացվել է հավասար 1.37: Դա վկայում է պոլիբրոպրենի (նախրիտ II) մակրոմոլեկուլր մեծ թերմոդինամիկ ճկունության մասին: Պետք է ենթադրել, որ րեեոացված C—Cl կապի դիպոլ մոմենտը $\sim 2, 0D$ պրակտիկորեն չի ազդում մոլեկուլյար շղթաների ներքին պտաման վրա՝ շղթայի երկայնքով այդ կապերի զգալի հեռավորության պատճառով: Էքսպերիմենտալ տվյալների մշակումը մոլեկուլյար կշռների $1,61 \cdot 10^4$ — $4,2 \cdot 10^5$ ինտերվալի համար հնարավորություն է տալիս գրելու հետևյալ առնչությունները՝

$$[\eta] = 1,82 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,68}; (\bar{h}^2)^{1/2} = 0,46 \cdot \bar{M}_w^{0,56} \text{ \AA} \quad [\eta]_0 = 13,34 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,50}$$

ЛИТЕРАТУРА - ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ P. J. Flory, Principles of the Polymer Chemistry, N. Y., 1953. ² О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, ЖТФ, 29, 1117 (1959); В. К. Кризбаум, Д. К. Карпенгер, J. Phys. Chem., 59, 1166 (1955). ³ О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, 69, 371 (1959) ⁴ В. Е. Эскин, ДАН СССР, т. 142, 881 (1962). ⁵ В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, ЖЭТФ, 26, 351 (1954), И. Курквуд, И. Райзман, J. Chem. Phys., 16, 565 (1948). ⁶ М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Из-во, АН СССР, М.—Л., 1959. ⁷ Т. А. Орофино, П. И. Флори, J. Chem. Phys., 25, 1067 (1957). ⁸ О. В. Птицын, Высокомолекулярная химия, 3, 1673 (1961). ⁹ Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, Известия АН АрмССР, серия хим. наук, т. 17, 5, 483 (1964). ¹⁰ Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, Известия АН АрмССР, серия хим. наук, т. 18, 4, 1965 (в печати). ¹¹ В. Кун, Koll. Z., 68, 2 (1934). ¹² D. В. Сандерс, Proc. Faraday Soc., 53, 860 (1957).