

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

Светорассеяние и гидродинамическое поведение макромолекул полихлоропреновых каучуков в растворе

1. Светорассеяние и вязкость бензольных растворов наирита КР

Известно [1,2], что для полимера с заданным молекулярным весом размеры макромолекул в растворе определяются степенью гибкости молекулярных цепей и степенью их взаимодействия с растворителем. Изучение светорассеяния и гидродинамического поведения растворов полихлоропреновых каучуков как частного случая диеновой цепи представляет определенный интерес.

Рассмотрение поведения диеновых каучуков в растворе показало, что диеновая цепь обладает большей степенью свернутости (термодинамической гибкостью), чем виниловые и другие углеродные цепи [3,4], и меньшей, чем силоксеновая цепь [5]. Исходя из нужд завода-изготовителя и потребителей хлоропреновых каучуков (наиритов), мы задались целью исследовать светорассеяние и вязкость растворов наиритов вообще, и в первую очередь наирита КР. Указанная марка полихлоропренового каучука по сравнению с ранее выпускавшимся серийным наиритом отличается более высокой стандартностью и обладает лучшими физико-механическими свойствами. По всей вероятности, основная цепь макромолекул наирита КР мало отличается от основных цепей молекул других полихлоропреновых каучуков (неопрен GN, серийный наирит и т. д.) [6].

В настоящей работе приведены данные по характеристической вязкости, молекулярному весу и размерам макромолекул фракций наирита КР в бензоле при 20°C.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Проба полимера подвергалась 4-минутному вальцеванию, экстракционной очистке и растворялась в обезвоженном химически чистом бензоле. Образец был расфракционирован на 16 фракций методом дробного осаждения (осадитель метанол). Перед измерением растворы фракций очищались от пыли центрифугированием в поле ускорения до 15000 g в течение 45 минут. Измерения светорассеяния производились на визуальной нефелометрической установке. Разбавление исходного раствора производилось в рабочей кювете (цилиндрической). Источником света служила ртутная лампа СВДШ—250, из спектра которой при помощи фильтра выделялась линия 5460 Å. Для расчета средневесовых молекулярных весов использовалась зависимость [7]:

$$\frac{K \cdot c}{R'_{90}} = \frac{1}{\bar{M}_w \Phi \left(90^\circ; \frac{\bar{h}_z^2}{\lambda_1^2} \right)} + 2A_2 \cdot c \quad (1)$$

где c — концентрация, \bar{M}_w — средневесовой молекулярный вес, A_2 — второй вириальный коэффициент, R'_{90} — избыточная интенсивность рассеяния раствора, равная $R'_{90} - R_{90}$ (где R'_{90} — интенсивность рассеяния раствора, а R_{90} — растворителя), $\Phi \left(90^\circ; \frac{\bar{h}_z^2}{\lambda_1^2} \right)$ — значение функции асимметрии Дебая для угла 90° , K — оптическая постоянная, равная:

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{N_0 \lambda^4} (\partial n / \partial c)^2 \quad (2)$$

где N_0 — число Авогадро, λ — длина волны в пустоте, n_0 — показатель преломления растворителя, $\partial n / \partial c$ — инкремент показателя преломления полимера в данном растворителе.

Изучение вязкости растворов производилось в вискозиметре типа Оствальда со средним градиентом скорости $\bar{q} = \frac{8Q}{3\pi R^3 t}$ [17] (где Q — объем жидкости, протекающей за время t через капилляр радиусом R), для бензола равным 1220 сек^{-1} .

Измерение концентрационной зависимости показателей преломления раствора и растворителя $\Delta n = n - n_0$ производилось рефрактометром ИРФ-23.

При эталонировании стекла постоянной мутности мы принимали значение R_{90} для бензола равным $16,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ [8]. Для определения молекулярных весов (\bar{M}_w) были сняты кривые зависимости Kc/R'_{90} от концентраций фракций полимера в бензоле (рис. 1, 2). Экстраполированием кривых к нулевой концентрации были найдены значения \bar{M}_w по формуле (1). При этом поправка на асимметрию светорассеяния $\Phi \left(90^\circ; \frac{\bar{h}_z^2}{\lambda_1^2} \right)$ нами не учитывалась, т. к. в интервале рассматриваемых молекулярных весов она незначительна по сравнению с погрешностью определения. Вторые вириальные коэффициенты A_2 были вычислены по наклону этих кривых согласно формуле (1). Результаты вычислений приведены в таблице 1.

Снимались также кривые зависимости приведенной вязкости растворов $\left(\frac{\eta_{\text{уд.}}}{c} \right)$ от концентрации c и были определены характеристические вязкости $[\eta]$ фракций наирита КР. Результаты приведены на рисунках 3, 4 и в таблице 1.

Согласно [9], в уравнении:

$$\frac{\eta_{уд.}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c + \dots \quad (3)$$

постоянная K' характеризует гидродинамическое взаимодействие между клубками макромолекул в растворе. Для данной системы среднее значение коэффициента K' по всем фракциям оказалось равным 0,28 (для линейных гибких макромолекул в хорошем растворителе K' обычно колеблется в пределах 0,3—0,4).

Таблица 1
Основные молекулярные характеристики фракций наирита КР в бензоле

№ фракции	$[\eta]$	\bar{M}_w	$A_2 \cdot 10^3$	$(\bar{h}^2)_{\eta}^{1/2}$	$(\bar{h}^2)_{ср. врш.}^{1/2}$	$\frac{(\bar{h}^2)_{\eta}^{1/2}}{(\bar{h}^2)_{ср. врш.}^{1/2}}$
I	1,87	646000	1,1	834	475	1,73
II	1,59	502000	1,4	725	417	1,73
III	1,52	479000	1,5	703	411	1,71
IV	1,43	447000	1,5	673	396	1,70
V	1,36	436000	1,9	656	390	1,68
VI	1,32	378000	1,9	619	364	1,69
VII	1,16	308000	2,5	554	329	1,68
VIII	1,06	264000	2,5	511	304	1,68
IX	1,02	230000	2,5	482	284	1,70
X	0,90	204000	2,7	444	267	1,66
XI	0,83	182000	2,8	416	258	1,61
XII	0,69	148000	2,9	363	278	1,59
XIII	0,57	105000	3,0	306	192	1,59
XIV	0,47	87000	3,2	267	175	1,53

По измеренным значениям характеристических вязкостей фракций наирита КР в бензоле и их средневесовых молекулярных весов была построена кривая зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ (рис. 5) и определена функциональная зависимость $[\eta]$ от \bar{M}_w :

$$[\eta] = 1,30 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,72} \quad (4)$$

В связи с тем, что асимметрия светорассеяния незначительна и величина $\Phi\left(90^\circ; \frac{\bar{h}_z^2}{\lambda^2}\right)$ принималась равной единице, сравнение образцов велось по вязкостным размерам Флори [10]:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M} \quad (5)$$

Здесь \bar{h}^2 — среднеквадратичное расстояние между концами цепи, Φ — универсальная константа Флори, теоретическое значение которой равно $2,86 \cdot 10^{21}$.

Однако, согласно современной теории гидродинамических свойств макромолекул, теоретическое значение Φ превосходит экспериментальное на величину, заметно превышающую ошибку опыта [1,11]. Это объясняется тем, что теоретическое значение Φ получено на основе гауссовой статистики и поэтому, строго говоря, относится лишь к θ растворителям. В хороших растворителях неоднородное разбуха-

ние клубка должно приводить к изменению значения Φ от $2,86 \cdot 10^{21}$ до $1,68 \cdot 10^{21}$ (для предельного случая очень больших объемных эффектов).

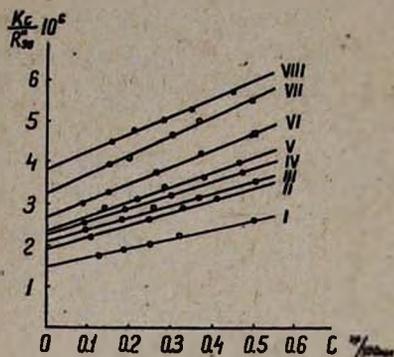


Рис. 1. Зависимость Kc/R_{90} от c для высокомолекулярных фракций нафрита КР в бензоле.

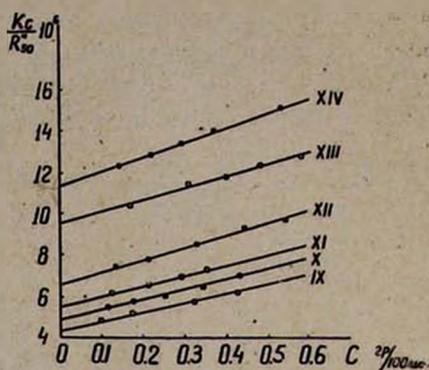


Рис. 2. Зависимость Kc/R_{90} от c для низкомолекулярных фракций нафрита КР в бензоле.

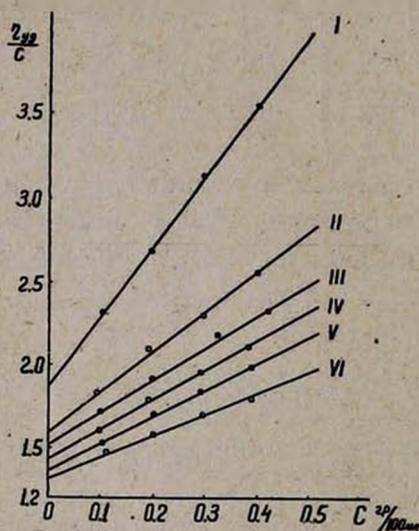


Рис. 3. Зависимость η_{sp}/c от c для высокомолекулярных фракций нафрита КР в бензоле.

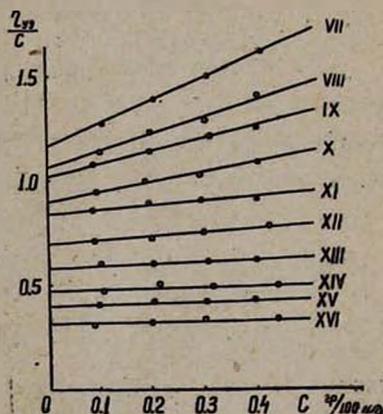


Рис. 4. Зависимость η_{sp}/c от c для низкомолекулярных фракций нафрита КР в бензоле.

Исходя из этих соображений, при определении $(\bar{h}^2)^{1/2}$ из данных по значениям характеристической вязкости $[\eta]$ мы пользовались значением $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$ (обычное значение Φ для хороших растворителей).

Вязкостные размеры макромолекул фракций нафрита КР в бензоле (при 20°) приведены в таблице 1. Зависимость размера клубка $(\bar{h}^2)^{1/2}$ от степени полимеризации $(p)^{1/2}$ представлена на рисунке 6. Как видно из кривой, зависимость $(\bar{h}^2)^{1/2}$ от $p^{1/2}$ до значения $p^{1/2} = 73$ имеет

линейный характер, что свидетельствует о гауссовой структуре макромолекулярных клубков в рассматриваемом интервале молекулярных весов. Однако при значениях $p^{1/2} > 73$ кривая загибается вверх, что, очевидно, обусловлено влиянием объемных эффектов (взаимодействие дальнего порядка), которые характерны именно для длинных и гибких полимерных цепей, т. к. только в этом случае далекие атомы могут случайно сблизиться на расстояние порядка их ван-дер-ваальсовых радиусов, приводя к отклонениям от гауссовой функции распределения для расстояний между концами цепи, увеличивая этим относительную вероятность больших расстояний [1].

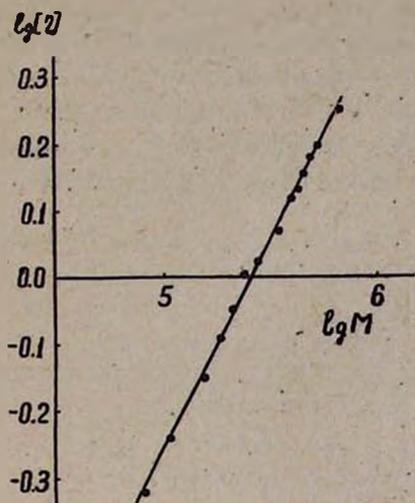


Рис. 5. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ для растворов фракций наирита КР в бензоле.

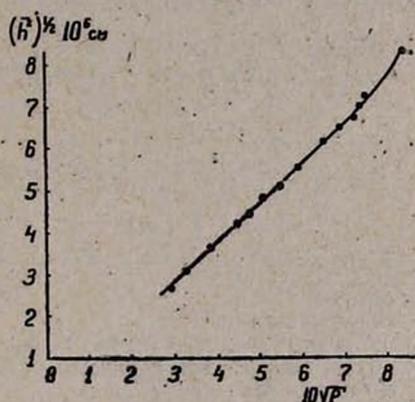


Рис. 6. Зависимость среднеквадратичного расстояния между концами молекулярных цепей $(\bar{h}^2)^{1/2}$ от степени полимеризации ($p^{1/2}$) для наирита КР в бензоле.

Представляет интерес сравнение экспериментальных данных значений среднего квадратичного расстояния между концами макромолекулы с теоретическими значениями, полученными в допущении полной свободы вращения вокруг валентных связей молекулярной цепочки. Теоретические значения $(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2}$ для диеновой цепи рассчитывались по Марковичу [12].

Согласно литературным данным [13], содержание звеньев 1,2 в полихлоропрене составляет 1,5—1,6%, содержание звеньев 3,4—1%, а подавляющее большинство звеньев 1,4 имеет *транс*-конфигурацию (88,6%). Таким образом, полихлоропрен имеет весьма правильную конфигурацию и состоит в основном из звеньев 1,4 (97%). Учитывая вышеизложенное, для макромолекул наирита КР, согласно Марковичу, получаем:

$$(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2} = 5,57\sqrt{p} \text{ \AA} \quad \text{или} \quad (\bar{h}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2} = 0,59\sqrt{M} \text{ \AA} \quad (6)$$

Результаты расчетов для фракций наирита КР приведены в таблице 1, в последнем столбце дано отношение $(\bar{h}^2)_\eta^{1/2}/(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2}$, среднее значение которого равно 1,67.

Для сравнения экспериментальных значений размеров клубков с теоретическими необходимо исключить взаимодействие клубков с растворителем (неоднородное разбухание макромолекулярного клубка); поэтому измерение следовало бы проводить в идеальном растворителе (θ растворитель). Согласно современным теоретическим представлениям, в таком растворителе мы имели бы дело с так называемыми „невозможными размерами“ макромолекулярных клубков (т. к. при $A_2=0$ коэффициент набухания $\alpha=1$). Однако поскольку наши измерения относятся к хорошему растворителю, где „объемные эффекты“ приводят к заметному увеличению размеров макромолекул (см. рис. 6), то, по всей вероятности, можно ожидать некоторого завышения значения $(\bar{h}^2)_\eta^{1/2}/(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2}$, хотя с улучшением растворителя вращательное трение клубков растет медленнее, чем размер макромолекулы [14].

Таблица 2

Значения $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}/(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2}$ в идеальных растворителях

Полимер	Значения и метод определения	Ссылка
полистирол	2,4 светорассеяние	15
полиметилметакрилат	2,2 .	16
натуральный каучук (полиизопрен-цис)	1,7 вискозиметрия	3
гуттаперча (полиизопрен-транс)	1,45 .	3
полибутадиен (цис ~98%)	1,76 .	4а
полихлоропрен (наирит КР)	1,67 .	настоящая работа
полидиметилсилоксан	1,4—1,6 .	5

В таблице 2 приведены значения отношения среднеквадратичного расстояния между концами цепи макромолекулы в идеальном растворителе к расстоянию его при допущении свободного вращения вокруг валентных связей $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}/(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ.}}^{1/2}$ для некоторых полимеров. Из данных таблицы видно, что полученное нами значение для полихлоропренового каучука (наирит КР) близко к значениям для полибутадиена (цис ~98%) и натурального каучука и несколько превышает указанное значение для полиизопрена транс-конфигурации (гуттаперча) и полидиметилсилоксана. Это вполне соответствует литературным данным о размерах диеновых каучуков в растворе и свидетельствует о большой гибкости макромолекул полихлоропренового каучука (транс-конфигурации). По всей вероятности, стерические препятствия, связанные с наличием хлора в диеновой цепи, приводят к некоторому заторможению внутреннего вращения молекулярной цепочки.

Окончательное решение вопроса о гибкости макромолекулы полихлоропренового каучука возможно только после прямых измерений $(\bar{h}^2)_\theta$. Работы в этом направлении продолжаются.

Выводы

1. Исследовано рассеяние свега растворами фракций полихлоропрена (наирита КР) в бензоле в интервале молекулярных весов $6,46 \cdot 10^5 \div 0,87 \cdot 10^5$. Получена формула зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от средневесового молекулярного веса M_w для наирита КР в бензоле при 20° :

$$[\eta] = 1,30 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0,72}$$

2. Определено значение отношения среднеквадратичного расстояния между концами цепи к расстоянию его при допущении свободного вращения вокруг валентных связей $(\overline{h^2})^{1/2} / (\overline{h^2})_{\text{св. вращ.}}^{1/2}$ для макромолекул полихлоропренового каучука (1,4-*транс* расположение звеньев) в бензоле—1,67. Это свидетельствует о большой гибкости макромолекул наирита КР по сравнению с макромолекулами винильного ряда и незначительном отличии от гибкости макромолекул полибутадиена, натурального каучука (полиизопрен-*цис*) и гуттаперчи (полиизопрен-*транс*). По всей вероятности, стерические препятствия, связанные с наличием хлора в диеновой цепи (*транс*-конфигурации), приводят к некоторому торможению внутреннего вращения молекулярной цепочки.

Всесоюзный научно-исследовательский
проектный институт полимерных продуктов

Поступило 6 IV 1964

Լ. Գ. Մելիքոյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան և Ա. Վ. Գևորգյան

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՋՈՒԿՆԵՐԻ ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԼՈՒՍԱՅՐՈՒՄԸ ԵՎ ՀԻԴՐՈՒԹԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՎԱՐՔԸ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ

1. Նաիրիտ ԿՐ-ի բենզոլային լուծույթների լուսային և մածուցիկությունը

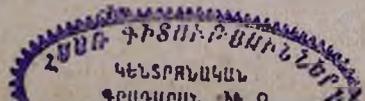
Ա մ փ ո փ ո մ

Հետազոտված է արտադրական ԿՐ մարկայի նաիրիտի միջին նմուշի $6,46 \cdot 10^5 - 0,87 \cdot 10^5$ մոլեկուլային կշռով ֆրակցիանների բենզոլային լուծույթների լուսացրումը և մածուցիկությունը 20° -ում:

Ցույց է տրված, որ հետազոտված 16 ֆրակցիանների համար միջին կշռային մոլեկուլային կշռի (\overline{M}_w) և մածուցիկության սահմանային թվի $[\eta]$ միջև գոյություն ունի հետևյալ առնչությունը՝

$$[\eta] = 1,30 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0,72}$$

Որոշված է նաիրիտ ԿՐ-ի մակրոմոլեկուլի ծայրակետերի միջև եղած միջին քառակուսային հեռավորության հարաբերությունը բենզոլում, տեսակաճանաչող հաշված հեռավորության նկատմամբ, վալենտական կապի շուրջը ազատ պտույտի ենթադրությամբ, $a_\eta = 1,67$, որը վկայում է վինիլային պոլիմերների համեմատությամբ պոլիքլորոպրենային կառուցվածի ազդի մեծ ճկունության մասին: Ամենայն հավանականությամբ քլորի առկայությունը



տրանս կոնֆիգուրացիայի դիսկրետային շղթայում պատճառ է դառնում մոլեկուլային շղթաների ներքին պտտման մասնակի արգելակման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *М. В. Волькенштейн*, Конфигурационная статистика линейных полимерных цепей. АН СССР. Москва—Ленинград, 1959.
2. *В. Н. Цветков*, ЖНХО им. Д. И. Менделеева **6**, 428 (1961):
3. *H. Wagner, P. Flory*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 195 (1952).
- 4a. *F. Danusso, C. Moraglio*, J. Polymer. Sci. **51**, 475 (1961); *Б. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. П. Чернова-Иванова, Г. Г. Карташова*, ДАН СССР **148**, 384 (1963); *в. К. Algelt, G. Schulz*, Makromol. Chem. **38**, 209 (1960).
5. *P. Flory, L. Mandelkern, J. Kinsinger, W. Schultz*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3364 (1952); *В. С. Сказка, Л. Г. Шалтыко*, Высокомолекул. соед. **2**, 572 (1960).
6. *W. E. Mochel, J. B. Nichols, C. J. Megthon*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2185 (1948); *A. L. Klebansky, N. Ja. Zukerman, Z. P. Fomina*, J. Polymer. Sci. **30**, 363 (1958).
7. *P. Debye*, J. Appl. Phys. **15**, 338 (1944).
8. *D. K. Carpenter, W. K. Krigbaum*, J. Chem. Phys. **24**, 1041 (1956).
9. *M. L. Huggins*, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2716 (1942).
10. *P. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, N. J., 1953.
11. *О. Б. Птицын*, Успехи физ. наук **68**, 371 (1959).
12. *H. Markovitz*, J. Chem. Phys. **20**, 868 (1952).
13. *J. Maynard, W. Mochel*, J. Polymer. Sci. **13**, 251 (1954).
14. *О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер*, ЖТФ **28**, 1117 (1959); *J. Kirkwood, J. Riseman*, J. Chem. Phys. **22**, 1626 (1954).
15. *W. Krigbaum, P. Flory*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1909 (1953).
16. *H. Gantov, O. Bodmann*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **3**, 65 (1955).
17. *H. Croepell*, Kolloid. Z. **47**, 294 (1929).