

678.746

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ
ДИВИНИЛСТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В «ИДЕАЛЬНОМ»
РАСТВОРИТЕЛЕ

*И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский,
М. И. Моссевичкий, А. В. Подалинский*

Известно, что формирование необходимого комплекса механических свойств полимера связано с определенным характером молекулярно-весового распределения в нем, зависящего от условий синтеза полимера. Непосредственный метод определения вида непрерывной функции молекулярно-весового распределения (МВР) в полимерах основан на изучении их седиментации в ультрацентрифуге. Разрешающая способность ультрацентрифуги, однако, существенно зависит от гидродинамического поведения растворенных макромолекул. В связи с этим нахождение МВР полимеров с помощью ультрацентрифуги связано с изучением их гидродинамических параметров, на основе которого могут быть выбраны оптимальные для практического использования системы.

Задачей настоящего исследования являлось изучение основных гидродинамических параметров — константы седиментации, коэффициента диффузии и характеристической вязкости дивинилстирольного каучука и разработка на основе полученных данных рационального метода определения МВР указанного полимера при помощи ультрацентрифуги.

Экспериментальные данные

Объектом исследования являлся образец дивинилстирольного каучука (ДСК), полученный сополимеризацией дивинила (70 вес. частей) со стиролом (30 вес. частей) в эмульсии в присутствии железо — трилон — ронгалитовой окислительно-восстановительной системы с использованием третичного додецилмеркаптана в качестве регулятора [1]. Предварительными опытами в ультрацентрифуге было установлено, что в выбранном образце каучука полностью отсутствует микрогель, наличие которого в полимере нарушает его структурную однородность и резко ухудшает качество

Параметры исследованных фракций

Фракция, №	S_0 , сvedb	$D_0 \cdot 10^7$, $\text{см}^2/\text{сек}$	$[\eta]_0, \frac{100 \text{ см}^2}{\text{с}}$	K'	$M \cdot 10^{-4}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\Phi^{1/2} P^{-1} \cdot 10^{-4}$
1	12,70	1,67	1,24	1,13	710	1,10	2,16
2	11,50	2,19	1,16	1,21	490	1,08	2,46
3	9,10	2,50	0,89	1,35	340	1,08	2,25
6	6,70	3,38	0,71	1,19	186	1,14	2,30
8	5,80	3,80	0,65	1,20	143	1,13	2,32
10	4,55	5,34	0,47	1,30	80	1,15	2,41
12	4,00	5,80	0,40	—	65	—	2,31

фракционирования. Разделение полимера по фракциям различного молекулярного веса осуществляли методом двукратного дробного осаждения метанолом из разбавленных бензольных растворов. Всего было выделено 13 фракций каучука, семь из которых были подвергнуты всестороннему изучению. Все исследованные фракции имели гауссово распределение по молекулярным весам; данные о их полидисперсности приведены в таблице.

С целью увеличения разрешающей способности ультрацентрифуги для опытов по седиментации был подобран растворитель, по своим свойствам соответствующий термодинамически «идеальному» (θ -растворитель). Можно было ожидать [2], что при комнатной температуре для дивинилстирольного сополимера θ -растворителем окажется n -октан, в котором растворяется полидивинил, но не растворяется полистирол. Для проверки этого предположения были исследованы температуры осаждения T_c шести фракций ДСК из октановых растворов при концентрациях, близких к критическим. Значение θ -температуры определяли на основании известной зависимости критической температуры смешения полимера с растворителем от молекулярного веса полимера

$$T_c = \theta \left(1 - \frac{b}{V M} \right), \quad (1)$$

где b — константа, зависящая от молярного объема растворителя, удельного объема полимера и энтропии смешения. Полученные результаты приведены на рис. 1, из которых следует, что термодинамическая идеальность в системе дивинилстирольный сополимер — n -октан имеет место при температуре 21° (θ -точка). Все опыты по определению гидродинамических параметров ДСК в октане проводились при этой температуре.

Молекулярные веса фракций определяли путем независимых измерений констант седиментации и коэффициентов диффузии и вычисляли по формуле Сведберга:

$$M = \frac{S_0}{D_0} \cdot \frac{RT}{1 - \bar{v}_2 \rho}. \quad (2)$$

Здесь S_0 , D_0 — константы седиментации и диффузии при бесконечном разбавлении, \bar{v}_2 — парциальный удельный объем полимера, ρ — плотность растворителя, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Определение парциального удельного объема производили пикнометрическим методом. Было найдено, что для системы ДСК — n -октан $\bar{v}_2 = 1,05$ и соответственно $1 - \bar{v}_2 \rho = 0,263$.

Опыты по седиментации вели на ультрацентрифуге, оснащенной оптической схемой Фильпата — Свенссона с фазоконтрастной пластинкой, при скоростях вращения ротора 45—52 тыс. об/мин, соответствующих центробежным полям 150 000—200 000 g. Точность поддержания температуры ротора во время опытов равнялась $\pm 0,3^\circ$.

В исследуемой системе была обнаружена заметная зависимость константы седиментации полимера от концентрации раствора. Для каждой фракции изучали константы седиментации при четырех концентрациях, а значение S_0 , соответствующее бесконечному разбавлению, определяли путем экстраполяции величин $1/S$ к нулевой концентрации. Зависимость S (c) для ряда фракций приведена на рис. 2, а значения S_0 всех исследованных фракций даны в таблице.

Измерение коэффициентов диффузии производили с помощью поляризационного интерферометра по методу, предложенному Цветковым [3], на установке, снабженной автоматическим устройством для фотографирования. Точность термостатирования составляла $\pm 0,001^\circ$. Во всех опытах концентрация раствора не превышала 0,05%, т. е. измерения коэффициентов диффузии производили в области концентраций, при которых имеет место свободная диффузия [4]. В связи с этим исключалась необходимость экстраполяции полученных значений коэффициентов диффузии к бесконечному разбавлению.

Вычисление коэффициентов диффузии осуществляли по методу максимальной ординаты и площади с использованием расчетной схемы Цветкова [3].

На рис. 3 приведены результаты расчета для ряда фракций. Полученные значения коэффициентов диффузии исследованных фракций ДСК приведены в таблице. В этой же таблице приведены рассчитанные по уравнению (2) значения молекулярных весов.

Как известно, функциональная зависимость между S_0 и M , D_0 и M

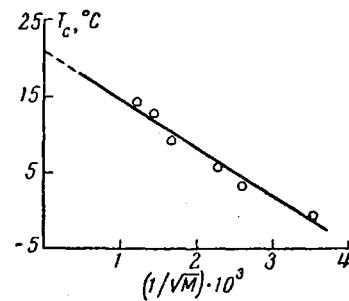


Рис. 1. Зависимость критической температуры осаждения фракций в n -октане от молекулярного веса

дается следующими уравнениями:

$$S_0 = K_s M^{1-a} \quad (3)$$

$$D_0 = K_D M^{-a}. \quad (4)$$

На рис. 4 в логарифмическом масштабе приведены полученные для исследованной системы ДСК — *н*-октан данные о зависимостях $S_0(M)$

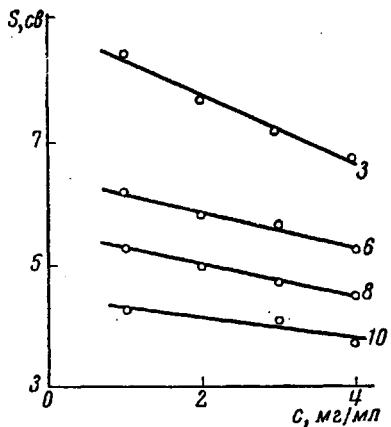


Рис. 2. Концентрационная зависимость константы седиментации для фракций ДСК в *н*-октане. Цифры на прямых соответствуют номерам фракций.

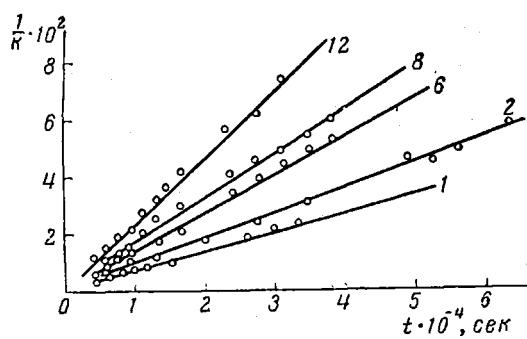


Рис. 3. Зависимости $1/K$ от времени для фракций ДСК в *н*-октане.

Цифры на прямых соответствуют номерам фракций

и $D_0(M)$. Как следует из рис. 4, в области молекулярных весов от 50 000 до 800 000 эти зависимости выражаются уравнениями:

$$S_0 = 1,59 \cdot 10^{-2} M^{0,50}, \quad (5)$$

$$D_0 = 1,49 \cdot 10^{-4} M^{-0,50}. \quad (6)$$

Здесь константа седиментации выражена в сведбергах, а коэффициент диффузии в единицах CGS.

Другим гидродинамическим параметром, который исследовали в данной работе, была характеристическая вязкость $[\eta]$. Измерения вязкости растворов полимера различных концентраций производили в вискозиметре Убеллоде со «взвешенным уровнем». Из графиков зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$ определяли значения $[\eta]$ и вычисляли величины констант K' в уравнении Хаггинса

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c. \quad (7)$$

Полученные значения $[\eta]_0$ фракций в идеальном растворителе (*н*-октан при 21°), выраженные в 100 мл/г, а также соответствующие величины K' приведены в таблице. Интересно отметить, что в широком интервале молекулярных весов значения K' изменяются незначительно. На рис. 5 приведена зависимость $\lg [\eta]_0 - \lg M$ для исследованной системы, аналитически эта зависимость выражается уравнением:

$$[\eta]_0 = 1,62 \cdot 10^{-3} M^{0,50}. \quad (8)$$

На этом же рисунке приведены соответствующие данные для ДСК в бензole при 25° (хороший растворитель). Полученное на основе этих дан-

ных уравнение:

$$[\eta] = 3,72 \cdot 10^{-4} M^{0.70} \quad (9)$$

хорошо согласуется с полученными ранее данными для других образцов дивинилстирольного каучука [5].

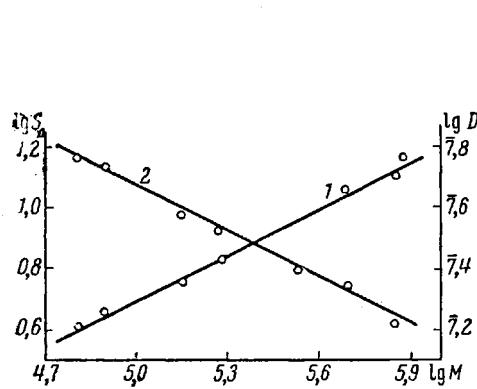


Рис. 4

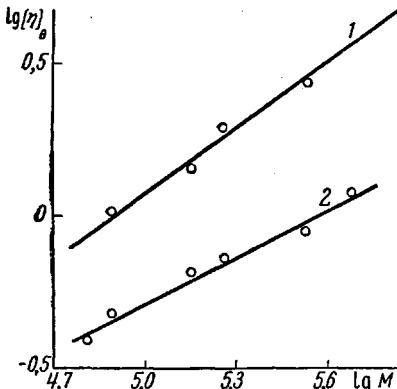


Рис. 5

Рис. 4. Функции $\lg S_0 = f(\lg M)$ (1) и $\lg D_0 = \varphi(\lg M)$ (2) для ДСК в *n*-октане

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса:
1 — ДСК — бензол; 2 — ДСК — *n*-октан

Обсуждение результатов

Значения экспоненциальных множителей в приведенных выше уравнениях зависимости константы седиментации, коэффициента диффузии и характеристической вязкости от молекулярного веса одинаковы и равны 0,50. Это является еще одним доказательством термодинамической идеальности системы ДСК — *n*-октан при 21°.

Молекулярный вес полимера сможет быть рассчитан по любой паре гидродинамических параметров S_0 , D_0 и $[\eta]$. Метод расчета по формуле Сведберга, т. е. по значениям S_0 и D_0 является абсолютным, он не требует каких-либо предположений о форме и структуре макромолекул. С другой стороны, расчет молекулярных весов по теории Флори — Манделькерна [6], т. е. по значениям S_0 и $[\eta]$ или D_0 и $[\eta]$, основанный на конкретной модели макромолекулы, аппроксимированной сферически симметричным облаком сегментов, распределенных с гауссовой плотностью около центра сферы, приводит к следующему уравнению:

$$M = \frac{S_0 [\eta]^{1/3}}{\Phi^{1/3} P^{-1}} \cdot \frac{N \eta_0}{1 - \bar{v}_2 \rho}, \quad (10)$$

где $\Phi^{1/3} P^{-1}$ — параметр, равный $2,78 \cdot 10^6$ для монодисперсных линейных полимеров в θ -растворителе, N — число Авогадро, η_0 — вязкость растворителя.

Зная аналитический вид зависимостей

$$[\eta] = K_\eta M^\alpha \quad (11)$$

$$S_0 = K_s M^{1-\alpha}, \quad (12)$$

можно вычислить значение $\Phi^{1/3} P^{-1}$. В общем случае имеем:

$$\Phi^{1/3} P^{-1} = K_s K_\eta^{1/3} \frac{N \eta_0}{1 - \bar{v}_2 \rho}. \quad (13)$$

Подставляя в это уравнение найденные значения K_s , K_n , $1 - v_{2P}$, найдем $\Phi^{1/2} P^{-1} = 2,36 \cdot 10^6$. Это значение является усредненным; величины $\Phi^{1/2} P^{-1}$, рассчитанные для каждой фракции, приведены в таблице. Превышающее возможные экспериментальные ошибки отклонение полученного значения параметра $\Phi^{1/2} P^{-1}$ от теоретического может быть связано, по-видимому, с разветвленностью молекулярных цепей ДСК [7] и недостаточной пригодностью в данном случае модели гауссова клубка.

Отметим, еще одно обстоятельство. Можно было ожидать, что в «идеальном» растворителе, где термодинамическое взаимодействие отсутствует и размеры макромолекул минимальны, зависимость константы седиментации от концентрации

либо совсем отсутствует, либо незначительна. Однако для исследованной системы была обнаружена заметная концентрационная зависимость константы седиментации даже в области малых молекулярных весов (< 80 тыс.) при концентрациях ниже 0,4%. Аналогичная зависимость $S(c)$ в θ -растворителе была обнаружена ранее для больших молекулярных весов [8]. То обстоятельство, что в указанной области концентраций и молекулярных весов не наблюдалось такой зависимости другими авторами [9], связано, по-видимому, с неудачным выбором растворителя (большая вязкость, малая разность плотностей полимера и растворителя и вследствие этого недостаточная точность определения констант седиментации). Таким образом, априорное пренебрежение концентрационной зависимостью константы седиментации в θ -растворителях даже в области малых молекулярных весов может привести к значительным ошибкам.

Рис. 6. Функция $\lg S = f(\lg M)$ при разных концентрациях:

1 — 0,4%; 2 — 0,2%; 3 — экстраполированная к бесконечному разбавлению

либо совсем отсутствует, либо незначительна. Однако для исследованной системы была обнаружена заметная концентрационная зависимость константы седиментации даже в области малых молекулярных весов (< 80 тыс.) при концентрациях ниже 0,4%. Аналогичная зависимость $S(c)$ в θ -растворителе была обнаружена ранее для больших молекулярных весов [8]. То обстоятельство, что в указанной области концентраций и молекулярных весов не наблюдалось такой зависимости другими авторами [9], связано, по-видимому, с неудачным выбором растворителя (большая вязкость, малая разность плотностей полимера и растворителя и вследствие этого недостаточная точность определения констант седиментации). Таким образом, априорное пренебрежение концентрационной зависимостью константы седиментации в θ -растворителях даже в области малых молекулярных весов может привести к значительным ошибкам.

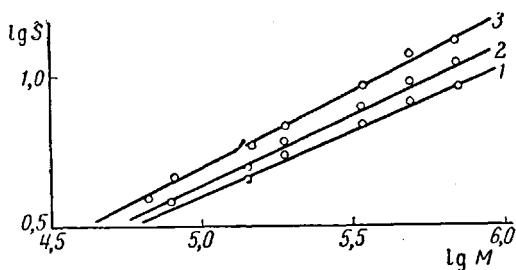
Наличие концентрационной зависимости S приводит к заметному уменьшению экспоненциальных множителей в неэкстраполированных к бесконечному разбавлению соотношениях $S(M)$. На рис. 6 приведены экспериментальные прямые $\lg S - \lg M$ для концентраций 0,4 и 0,2%; там же для сравнения приведен график $\lg S_0 - \lg M$. Зависимости $S(M)$ для указанных концентраций выражаются уравнениями:

$$S_{c=0.2\%} = 2,19 \cdot 10^{-2} M^{0.46} \quad (14)$$

$$S_{c=0.4\%} = 3,23 \cdot 10^{-2} M^{0.42}. \quad (15)$$

Так как разрешающая сила ультрацентрифуги определяется экспоненциальным множителем ($1 - a$) в уравнении $S = K_s M^{1-a}$, то из приведенных данных следует, что разрешающая сила ультрацентрифуги для изученной системы даже при концентрации 0,4% значительно больше, чем, например, для системы ДСК — циклогексан (хороший растворитель) при концентрации 0,2% [10].

Полученные зависимости (14), (15) могут быть использованы для расчета молекулярно-весовых распределений. С достаточным для практических целей приближением можно принять, что МВР, построенные с использованием зависимостей $S(M)$ для конечных концентраций ((14) и (15)), по крайней мере для θ -систем, не имеют существенных отличий от распределений, построенных с применением весьма громоздкой экстраполяции к бесконечному разбавлению. Разумеется, что опыты с нефракционными образцами должны проводиться при концентрации, для которой



получена зависимость $S(M)$. Так, на рис. 7 приведены практически совпадающие МВР образца ДСК, которые были рассчитаны по данным седиментационных диаграмм, полученных при концентрациях 0,2 и 0,4%, с использованием соотношений (14) и (15).

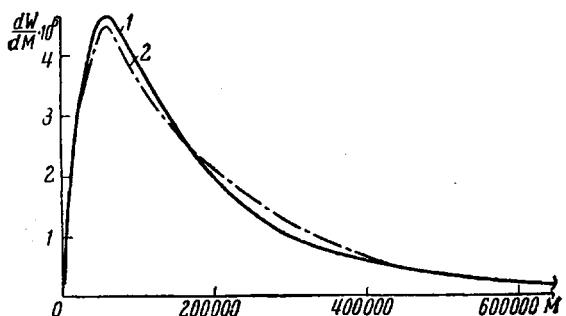


Рис. 7. Молекулярно-весовые распределения образца ДСК:
1 — рассчитанное по уравнению (14); 2 — по уравнению (15)

Для полимера, МВР которого приведены на рис. 7, с использованием уравнения (9) был определен средневязкостный молекулярный вес \bar{M}_n , оказавшийся равным 190 000. Значение средневесового веса \bar{M}_w , рассчитанное на основе приведенного МВР, равно 200 000. Такое совпадение согласуется с теорией [11] и подтверждает правомерность использования соотношений (14) и (15) при определении МВР дивинилстирольных сополимеров.

Выводы

1. Изучались седиментации, диффузия, характеристическая вязкость фракций дивинилстирольного сополимера в идеальном растворителе (*n*-октане при 21°). Установлено, что в области молекулярных весов $5 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^6$ зависимости константы седиментации, коэффициента диффузии и характеристической вязкости выражаются уравнениями: $S_0 = 1,59 \cdot 10^{-2} M^{0,50}$, $D_0 = 1,49 \cdot 10^{-4} M^{-0,50}$, $[\eta]_0 = 1,62 \cdot 10^{-3} M^{0,50}$.

Для параметра $\Phi^{1/2} P^{-1}$ в уравнении Флори—Манделькерна найдено значение $2,36 \cdot 10^6$.

2. В исследованной области концентраций (0,1—0,4%) для всех фракций обнаружена зависимость константы седиментации от концентрации.

3. Получены зависимости $S(M)$ при конечных концентрациях. Эти зависимости могут быть использованы для определения МВР дивинилстирольных сополимеров без проведения экстраполяции к бесконечному разбавлению.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

- И. И. Радченко, С. Л. Фишер и др., Каучук и резина, № 5, 5, 1961.
- С. Я. Френкель, Ж. техн. физ., 24, 2169, 1954.
- В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 701, 1951.
- В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., 28, 1019, 1958.
- Труды ВНИИСК за 1950—1951 гг., стр. 226, 1953.
- Mandelkern, W. R. Krigbaum, H. A. Scheraga, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 20, 1392, 1952.

7. И. Я. П од д у б н ы й, Е. Г. Э р е н б у р г, J. Polymer Sci., **29**, 605, 1958.
 8. S. K l e n i n e, H. B e n o i t, M. D a u n e, Compt. Rend., **250**, 3174, 1960.
 9. H. J. C a n t o w, Makromolek. Chem., **30**, 169, 1959.
 10. С. Е. Б р е с л е р, И. Я. П од д у б н ы й, С. Я. Ф р е н к е л ь, Ж. техн. физ., **23**, 1521, 1953.
 11. С. Я. Ф р е н к е л ь, Высокомолек. соед., **2**, 731, 1960.
-

**HYDRODYNAMIC PARAMETERS AND MOLECULAR WEIGHT
DISTRIBUTIONS OF DIVINYLSTYRENE COPOLYMERS
IN AN «IDEAL» SOLVENT**

**I. Ya. Poddubnyi, V. A. Grechanovskii, M. I. Mosevitskii,
A. V. Podalinskii**

S u m m a r y

The sedimentation, diffusion and intrinsic viscosity¹ of divinyl-styrene copolymer fractions in an ideal solvent (n-octane at 21°) have been investigated. It was found that in the molecular weight region of $5 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^6$ the molecular weight dependencies of the sedimentation constants, diffusion coefficients and intrinsic viscosities are expressed by the equations: $S_0 = 1.59 \cdot 10^{-2} M^{0.50}$; $D_0 = 1.49 \cdot 10^{-4} M^{-0.50}$; $[\eta]_0 = 1.62 \cdot 10^{-3} M^{0.50}$.

A value of $2.36 \cdot 10^6$ has been found for the parameter $\Phi^{1/2}P^{-1}$ of the Flory Mandelkern equation. The sedimentation constant of all fractions was found to depend upon the concentration over the entire range (0.1—0.4%) investigated. The dependence of $S(M)$ at finite concentrations has been determined. The relations may be utilized for determining the molecular weight distribution of divinyl-styrene copolymers, without extrapolation to infinite dilution.