

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1965

УДК 678.01:53+678.746

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЧНОЙ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИПАРАХЛОРСТИРОЛА

*И. А. Барановская, В. Е. Эскин*

Степень разветвленности цепных молекул полимера принято характеризовать величиной

$$g = \bar{R}_g^2 / \bar{R}_l^2 \quad (1)$$

отношение средних квадратов радиусов инерции разветвленной ( $\bar{R}_g^2$ ) и линейной ( $\bar{R}_l^2$ ) молекул равного молекулярного веса  $M$  (степени полимеризации  $P$ ) [1—3]. Практическое использование соотношения (1) осложнено большой полидисперсностью разветвленных образцов. Так как значения  $M$  и  $\bar{R}^2$ , получаемые методом светорассеяния, имеют различное усреднение, использование (1) требует надежных данных о полидисперсности. Получение таких данных для разветвленных полимеров весьма затруднительно.

В связи с этим получил распространение иной метод изучения разветвленности — по сопоставлению значений характеристической вязкости разветвленных,  $[\eta]_g$  и линейных фракций  $[\eta]_l$  данного полимера (при равном  $M$ ). Его использование основывалось на предположении, что известное соотношение Флори [3]

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

справедливо как для линейных, так и для разветвленных образцов. В этом случае из (1) и (2) следовало бы:

$$[\eta]_g / [\eta]_l = g^{3/2}. \quad (3)$$

Решение гидродинамической задачи для вязкости модельных разветвленных цепей [5] привело к другой зависимости между  $[\eta]_g$  и  $(\bar{R}_g^2)$ : и

$$[\eta]_g / [\eta]_l = g^{1/2} \equiv (\bar{R}_g^2)^{1/2} / (\bar{R}_l^2)^{1/2}. \quad (4)$$

Соотношение (4) предполагает монодисперсность разветвленного полимера. Как показано в работе [6], при наличии полидисперсности (которая для разветвленных образцов, как правило, особенно велика) анализ существенно усложняется. В данной работе исследовалась разветвленность фракций полипарахлорстиrola (ПпХС) на основе теоретических результатов, полученных в [5] и [6].

### Методическая часть

Образец ПпХС был получен из НИИПП (Ленинград) и подвергнут многоступенчатому фракционированию (рис. 1) дробным осаждением их бензольных растворов метанолом. Из большого числа полученных фракций 14 исследовали в данной работе.

В качестве идеального растворителя (где второй вириальный коэффициент  $A_2$  равен нулю) использовали смесь бутилацетат — бутиловый спирт (2,2:1 по весу). При инкременте показателя преломления растворов  $dn/dc = 0,196$  разность показателей преломления компонент растворителя составляла 0,003 ( $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ ).

Светорассеяние растворов измеряли на визуальном круговом нефелометре [7]. Деполяризация рассеянного света была мала и в расчет не принималась. Температуру,

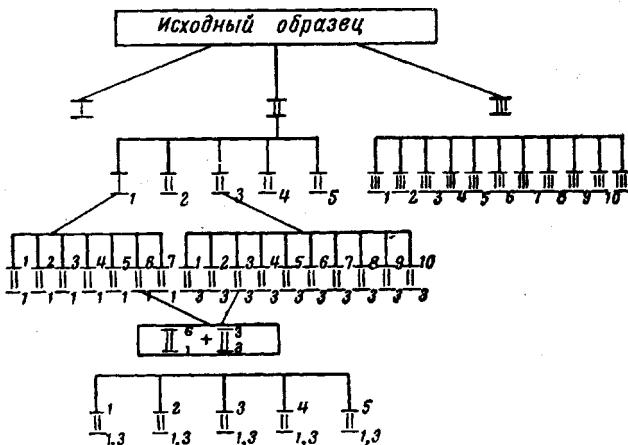


Рис. 1. Схема фракционирования исходного образца ПпХС

соответствующую идеальности растворов ( $A_2 = 0$ ), определяли, измеряя  $A_2$  при нескольких температурах с последующей графической интерполяцией [8—10]. Характеристическую вязкость измеряли на вискозиметре Оствальда с временем течения растворителя 112,5 сек. Основные измерения были выполнены при  $33.0^\circ$ . Более детальные сведения о методике даны в [8].

**Результаты измерений и обсуждение.** Результаты измерений сведены в таблицу. Данные о светорассеянии фракций  $\Pi_1^2$ ,  $\Pi_3^2$ ,  $\Pi_1^6$  и  $\Pi_{1,3}^5$  обрабатывали двойной экстраполяцией, для остальных фракций методом асимметрии. Для трех наиболее низкомолекулярных фракций ( $\Pi_3$ ,  $\Pi_5$ ,  $\Pi_8$ ) асимметрии рассеяния не наблюдали и размеры клубков поэтому не определяли.

Сопоставление значений  $[\eta]$  и  $M_w$  всех фракций приводит к зависимости  $\lg [\eta]$  от  $\lg M_w$  (рис. 2), типичной для полимеров с разветвленными макромолекулами [4]. Разветвленность, как правило, возрастает с  $M$ , что проявляется в большем отклонении точек графика зависимости  $\lg [\eta] \sim \lg M$  от прямой с ростом  $M$ . Такое поведение обнаруживается и в данном случае.

Известно, что для разветвленных полимеров фракционирование идет параллельно по молекулярному весу и по степени разветвленности. Ухудшение растворимости (в плохих растворителях) с увеличением степени разветвленности приводит к тому, что в более низкомолекулярные фракции попадают при фракционировании мало разветвленного материала.

Из рис. 2 видно, что точки для фракций  $\Pi_3$ ,  $\Pi_5$ ,  $\Pi_8$  и  $\Pi_{1,3}^5$  ложатся на прямую с наклоном 0,5 (как это должно быть для линейных полимеров в идеальном растворителе [3]), отвечающую соотношению

$$[\eta]_0 = 6,3 \cdot 10^{-4} M^{0,5} \text{ дж/г.} \quad (5)$$

Таким образом,  $\Pi_{1,3}^5$  — единственная из исследованных высокомолекулярных фракций, не содержавшая (в заметном количестве) разветвленных молекул.

С целью проверки не связаны ли результаты измерений в идеальном растворителе со специфическим взаимодействием, приводящим, к агрега-

Сводная таблица результатов измерений

Фракция, №	$M \cdot 10^{-4}$	[η], $\text{dL/g}$	$(\bar{R}^2_z)^{1/2} A$	Cl, %	K'	$\Phi_z \cdot 10^{-11}$	$\frac{[\eta]_g}{[\eta]_l}$	$g_z$	$\frac{3}{2} \cdot \frac{S_0}{S_\infty}$	$\frac{M_z}{M_w}$	$\left( \frac{\bar{R}_z^2}{M_z} \right)^{1/2} \cdot 10^3$	$n_w$	$m$	Толуол		
														[η]	$A_2 \cdot 10^4$	
II <sub>1</sub> <sup>1</sup>	9,80	0,75	730	24,9	0,71	—	0,37	0,06	—	—	—	57	615	2,04	—	—
II <sub>1</sub> <sup>2</sup>	8,20	0,65	810	24,4	0,84	480	0,36	0,05	2,4	48	4,1	63,5	466	—	—	—
II <sub>3</sub> <sup>2</sup>	2,90	0,59	600	—	1,25	280	0,54	0,14	5,0	36	5,9	19,2	531	1,40	0,45	—
II <sub>1,3</sub> <sup>2</sup>	2,50	0,73	530	—	—	—	0,72	0,33	—	—	—	6,4	1365	—	—	—
II <sub>1</sub> <sup>5</sup>	1,80	0,62	460	25,0	0,89	—	0,71	0,31	—	—	—	6,5	930	—	0,60	—
II <sub>1</sub> <sup>6</sup>	1,80	0,55	660	—	1,09	100	0,64	0,24	7,0	29	9,1	10,6	586	1,03	0,42	—
III <sub>1</sub>	1,10	0,41	290	—	0,78	—	0,61	0,20	—	—	—	12,8	299	—	—	—
II <sub>3</sub> <sup>6</sup>	0,90	0,47	320	25,1	0,91	—	0,80	0,46	—	—	—	3,25	866	—	—	—
II <sub>1,3</sub> <sup>5</sup>	0,90	0,56	350	—	0,69	177	1,0	—	1,5	1,5	30,5	—	—	—	1,95	—
II <sub>3</sub> <sup>9</sup>	0,70	0,42	280	—	1,23	—	0,80	0,46	—	—	—	3,25	675	—	—	—
III <sub>2</sub>	0,55	0,36	260	—	0,59	—	0,77	0,40	—	—	—	3,6	485	—	0,68	—
III <sub>3</sub>	0,30	0,37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,40	1,70	—
III <sub>5</sub>	0,22	0,30	—	25,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,27	2,55	—
III <sub>8</sub>	0,12	0,22	—	25,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,60	—

ции макромолекул, были проведены дополнительные измерения в хорошем растворителе — толуоле (см. таблицу). Соответствующие точки соединены пунктирными линиями на рис. 2. Для неразветвленных фракций наклон прямой  $\lg(\eta) \sim \lg M$  в толуоле равен  $\sim 0,8$ , для разветвленных фракций наклон и в этом растворителе остается меньше 0,5 ( $\sim 0,4$ ).

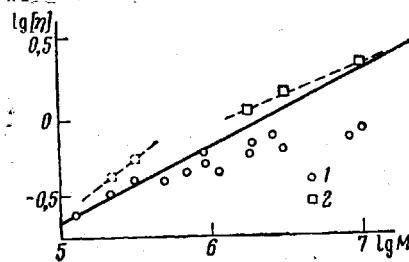


Рис. 2. График зависимости  $\lg [\eta]$  от  $\lg M_w$ : 1 — идеальный растворитель;  
2 — толуол

химическими методами привело к значениям: при сочетании методов поступательной диффузии и вязкости  $M_{D\eta} = 1,8 \cdot 10^6$ , седиментации и диффузии  $M_{SD} = 1,3 \cdot 10^6$  (то и другое — в бутилацетате). Меньшая величина  $M_{SD}$  связана со значительной полидисперсностью разветвленных фракций (см. ниже) [12].

Получение данных о полидисперсности для разветвленных образцов значительно сложнее, чем для линейных. Оба фактора — полидисперсность и разветвленность — деформируют индикаторы светорассеяния, по-разному изменяя отношение наклонов асимптотической ( $S_\infty$ ) и начальной ( $S_0$ ) ветви кривой  $(CH/I_0)_{c=0}$  [13]. При одновременном действии обоих факторов указанное отношение равно

$$S_0 / S_\infty = 2/3 \langle \bar{R}_g^2 \rangle_z / \langle \bar{R}_l^2 \rangle_w \quad (6)$$

$$\text{или, учитывая } \langle \bar{R}_l^2 \rangle_z / \langle \bar{R}_l^2 \rangle_w = M_z / M_w \quad (7)$$

$$S_0 / S_\infty = 2/3 (M_z / M_w) \langle \bar{R}_g^2 \rangle_z / \langle \bar{R}_l^2 \rangle_z. *$$

Из (7) следует, что в рамках метода светорассеяния нельзя разделить влияния полидисперсности и разветвленности. Это становится возможным при учете данных по вязкости растворов. Согласно [6]

$$\langle \bar{R}_g^2 \rangle_z / \langle \bar{R}_l^2 \rangle_z \equiv g_z. \quad (8)$$

В работе [6] табулировано отношение  $[\eta]_g / [\eta]_l$  (при равном  $M_w$ ) для случая тетрафункциональной разветвленности. В нашем случае наиболее вероятный механизм разветвления (шивки) цепей — присоединение их с отщеплением атомов хлора. Это соображение подтверждается уменьшением содержания хлора во фракциях по мере увеличения отклонения соответствующих им точек от прямой рис. 2 (см. таблицу: нормальное содержание хлора в ПпХС 25,6%). Указанный механизм ветвления приводит к трифункциональной разветвленности.

\* При сильной разветвленности усреднение значения  $\bar{R}^2$ , получаемого по начальному наклону графиков двойной экстраполяции светорассеяния, будет несколько слабее  $z$ -среднего. В этом случае [1,5]  $g = (\bar{R}_g^2 / \bar{R}_l^2 \sim M^{1/2})$  и  $\bar{R}_g^2 \sim M^{1/2}$ . Поэтому вычисляемая из начального наклона графиков  $(CH/I_0)_{c=0} \sim \sin^2 1/2\theta$  величина  $\bar{R}_g^2$  будет соответствовать молекулярному весу  $M_{z-1/2}$ , определяемому как  $M_{z-1/2} = (1/M_w \int M^{3/2} f(M) dM)^2$ , где  $f(M)$  — нормированная функция распределения по  $M$ . Уравнение (7) принимает в этом случае вид  $S_0 / S_\infty = 2/3 \langle \bar{R}_g^2 \rangle_z / \langle \bar{R}_l^2 \rangle_z = (M_{z-1/2} / M_w)^2$ . Однако усреднение ( $z = 1/2$ ) близко к  $z$ -усреднению.

Поскольку величина  $[\eta]$  для полидисперсного образца имеет усреднение, близкое к средневесовому [12], можно полагать, что соотношение

$$[\eta]_g / [\eta]_l = g_w^{1/2} \quad (9)$$

должно оправдываться достаточно хорошо.

По соотношениям (45) и (45а) работы [1] для каждого значения  $g_z$  можно вычислить средневесовое число ветвлений в молекуле  $n_w$  и соответствующую величину  $g_w$ . Сравнение отношения  $[\eta]_g / [\eta]_l$ , вычисленного указанным способом по (9), с его величиной, полученной в [6], на основе строгого расчета обнаруживает весьма незначительное расхождение для случая тетрафункциональной разветвленности. Это расхождение монотонно возрастает от 0,5% при  $g_z = 0,8$  до 7% при  $g_z = 0,1$ . Таким образом, расчет  $[\eta]_g / [\eta]_l$  по (9) не влечет значительной погрешности. Мы рассчитали по (9)  $[\eta]_g / [\eta]_l$  для случая трифункциональной разветвленности, используя соотношения (44) и (44а) работы [1]. Результат расчета практически совпадает с таковым для случая тетрафункциональной разветвленности (различие не превышает 4%).

Определив по отклонению точки от прямой рис. 2 экспериментальное отношение  $[\eta]_g / [\eta]_l$  для данной фракции, мы могли, следовательно, вычислить для нее  $n_w$  и  $g_z$ , используя (9) и соотношения (44) и (44а) работы [1]. Это позволило определить  $M_z / M_w$  согласно выражениям (6) и (8)

$$\frac{M_z}{M_w} = \frac{3}{2} \cdot \frac{S_0}{S_\infty} \cdot \frac{1}{g_z}. \quad (6a)$$

Значения  $M_z / M_w$ , полученные указанным способом для фракций  $\Pi_1^2$ ,  $\Pi_3^2$  и  $\Pi_1^6$ , имеют порядок нескольких десятков (см. таблицу), что указывает на чрезвычайно сильную полидисперсность разветвленных «фракций» и подтверждается видом седиментационных кривых для фракций  $\Pi_3^2$ ,  $\Pi_1^5$  и  $\Pi_1^6$ . Полидисперсность такого же порядка была установлена для разветвленных образцов полиэтиленов [14—17].

Форма кривых светорассеяния  $(cH/I_0)_{c=0} \sim \sin^2 \theta / 2$  характеризуется для большинства исследованных фракций малым наклоном асимптотической ветви ( $\theta > 90^\circ$ ), отсекающей на оси ординат всегда положительный отрезок (рис. 3). В связи с результатом расчета в [18] последнее должно свидетельствовать об отсутствии в молекулах (монодисперсных по массе) ветвей, длина которых сопоставима с  $\lambda$ . Однако расчет среднего числа  $m$  звеньев в одной ветви по соотношению

$$m = M_w / M_0 (1 + 2n_w) \quad (10)$$

( $M_0$  — молекулярный вес мономерного звена,  $(1 + 2n_w)$  число ветвей в случае трифункциональной разветвленности) показывает, что ветви содержат в среднем от 300 до 1300 мономерных звеньев (см. таблицу) и не могут считаться малыми.

Для оценки степени разветвленности, кроме величины  $g_z^{1/2}$ , получаемой по отношению  $[\eta]_g / [\eta]_l$ , можно использовать также величину  $(\bar{R}_z^2 / M_z)^{1/2}$ , в которой  $\bar{R}_z^2$  определяется по начальному наклону графиков двойной экстраполяции светорассеяния, а  $M_z$  вычисляется из совместных данных по светорассеянию и вязкости согласно (6а). Результат вычисления значений  $(\bar{R}_z^2 / M_z)^{1/2}$  представлен в двенадцатом столбце таблицы. Совпаде-

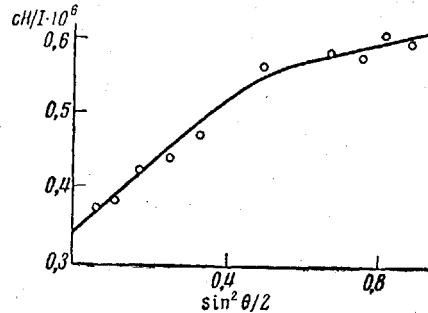


Рис. 3. График зависимости величины  $(cH/I_0)_{c=0}$  от  $\sin^2 \theta / 2$  для фракции  $\Pi_3^2$  в идеальном растворителе

ние отношения значений  $(\bar{R}_z^2 / M_z)^{1/2}$  для данной фракции и «линейной» фракции  $\Pi_{1,3}^5$  с соответствующей величиной  $g_z^{1/2}$  может служить критерием применимости теорий [5, 6] для изучения разветвленности в нашем образце ПпХС. Сопоставление чисел 0,13 и 0,21 для фракции  $\Pi_1^2$ , 0,19 и 0,37 для фракции  $\Pi_3^2$ , 0,30 и 0,47 для фракции  $\Pi_1^6$  показывает, что между двумя характеристиками разветвленности —  $g_z^{1/2}$  и  $(\bar{R}_z^2 / M_z)^{1/2}$  имеется качественное согласие. Количественного согласия ожидать нельзя, так как использование соотношений работы [1] предполагает определенного типа распределение в образце по молекулярному весу, получаемое при беспорядочной спивке молекул. При распределении, используемом в [1], отношение  $\bar{R}_z^2 / M_w$  не должно отличаться для разветвленных (спитых) и исходных линейных макромолекул [6]. В нашем случае распределение во «фракции» иное. Это иллюстрируется различием значений отношения  $\bar{R}_z^2 / M_w \cdot 10^{17}$  для линейной фракции  $\Pi_{1,3}^5$  (1,35) и разветвленных  $\Pi_1^2$ ,  $\Pi_3^2$  и  $\Pi_1^6$  (соответственно 0,8; 2,07 и 3,67).

Значение коэффициента  $\Phi$  в соотношении Флори (2) с учетом полидисперсности (т. е. при использовании  $\bar{R}_z^2$  и  $M_z$ ) оказывается для разветвленных фракций в 6—27 раз большим, чем для линейной  $\Pi_{1,3}^5$  (см. таблицу). Значение коэффициента  $K'$  в известном соотношении для приведенной вязкости

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + K'[\eta]^2 \quad (11)$$

оказывается (см. таблицу) для разветвленных фракций в среднем большем, чем для линейных.

Экстраполяционный график  $(cH / I_\theta)_{c=0}$  для неразветвленной фракции  $\Pi_{1,3}^5$  — прямая, что дает  $M_z / M_w = 1,5$ . После соответствующей поправки на полидисперсность можно вычислить для этой фракции  $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2} = 2,8$ . Сопоставление с той же величиной для полистирола (2,3—2,4) и поли-3,4-дихлорстиrolа (2,9) показывает, что и в случае ПпХС наличие дипольного момента в боковых группах цепи, по-видимому, приводит к уменьшению ее термодинамически равновесной гибкости (см. [10]). Этот результат, полученный по измерению  $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$  для одной фракции ПпХС, следует рассматривать как предварительный. В его пользу, тем не менее, говорит сравнение величины  $[\eta]_\theta$  для ПпХС (соотношение (5)) и дихлорзамещенных стирола при равных степенях полимеризации. Так, значение  $K_\eta$  в соотношении  $[\eta]_\theta = K_\eta \cdot P_0^{0.5}$  для поли-2,5-дихлорстиrolа [8]  $4,65 \cdot 10^{-3}$ , а для поли-3,5-дихлорстиrolа [10] и ПпХС —  $7,4 \cdot 10^{-3}$ .

Известно, что оптическая анизотропия (в растворах и в массе) разветвленных и линейных цепных молекул может значительно отличаться при определенных типах разветвленности, в частности для привитых полимеров [19—21]. В связи с этим интересно отметить, что отношение характеристических величин двойного лучепреломления в потоке и вязкости  $[\eta] / [\eta]$  совершенно не отличалось для разветвленных ( $\Pi_1^1$ ,  $\Pi_2$ ) и неразветвленных фракций ( $\Pi_5$ ) ПпХС в бромоформе (будучи равным  $2,1 \cdot 10^{-9}$ ). То же относится к величине фотоэластической постоянной при измерениях двойного лучепреломления в пленках. Отсюда вытекает, что по измеряемой величине оптической анизотропии макромолекулу с «равномерной» разветвленностью нельзя отличить от линейной, если длина ветвей достаточно велика (несколько десятков статистических сегментов).

В заключение авторы сердечно благодарят С. Я. Магарика и М. Г. Витовскую за измерения двулучепреломления в растворах и в пленке, С. И. Кленина и В. С. Сказка за измерения седиментации и диффузии ряда фракций.

### Выходы

1. Измерены светорассеяние и вязкость растворов 14 фракций ПпХС в идеальном ( $A_2 = 0$ ) растворителе и для некоторых фракций в хорошем растворителе (толуол).

2. Установлено, что некоторые из фракций не содержат в заметном количестве разветвленных молекул, другие же более или менее сильно разветвлены. Интерпретация данных по светорассеянию и вязкости в рамках новых теорий [5, 6] позволяет получить сведения о степени разветвленности молекул и полидисперсности фракций.

3. Полученные результаты находятся в полукачественном согласии с теорией [5, 6].

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
4 V 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Zimm, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., **17**, 1301, 1949.
2. B. Н. Цветков, Докл. АН СССР, **78**, 1123, 1951.
3. P. J. Flory, Principles of Polymer chemistry, N. Y., 1953.
4. C. D. Thurmond, B. H. Zimm, J. Polymer Sci., **8**, 477, 1952.
5. B. H. Zimm, R. W. Kilb, J. Polymer Sci., **37**, 19, 1959.
6. R. W. Kilb, J. Polymer Sci., **38**, 403, 1959.
7. В. Е. Эскин, Визуальный круговой нефелометр. Изд. ФВНИТИ, М., 1959.
8. В. Е. Эскин, К. З. Гумаралиева, Высокомолек. соед., **2**, 265, 1960.
9. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., **2**, 272, 1960.
10. В. Е. Эскин, Л. Н. Андреева, Высокомолек. соед., **3**, 435, 1961.
11. W. R. Krigbaum, Q. A. Trementozi, J. Polymer Sci., **28**, 295, 1958.
12. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **2**, 731, 1960.
13. Н. Веноит, J. Polymer Sci., **11**, 507, 1953.
14. L. D. Moor, J. Polymer Sci., **20**, 137, 1956.
15. L. T. Muus, F. W. Billmeyer, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5079, 1957.
16. L. Nicolas, Compt. rend., **244**, 80, 1957.
17. Q. A. Trementozi, J. Polymer Sci., **23**, 887, 1957.
18. Н. Веноит, Compt. rend., **240**, 533, 1955.
19. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **5**, 3, 1963.
20. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., **6**, 400, 1964.
21. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Высокомолек. соед., **6**, 1387, 1964.

---

#### PARTIAL BRANCHING OF POLYPARACHLOROSTYRENE

I. A. Baranovskaya, V. E. Eskin

#### Summary

The light scattering and viscosity of 14 fractions of polyparachlorostyrene (PpCS) in an ideal solvent ( $A_2 = 0$ ) have been measured. The branching parameters (mean number of branches and mean branch length) in the macromolecules have been determined. The results are in semi-quantitative agreement with theories correlating the sizes and viscosities of branched macromolecules for polydisperse specimens.