

УДК 678.01:53+678.684

СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ
ПОЛИПРОПИЛЕНСУЛЬФИДА В БЕНЗОЛЕ*B. E. Эскин, A. E. Нестеров*

Свойства макромолекул полипропиленсульфида (ППС) в растворах мало изучены. Между тем включение в углеводородную цепь атомов серы способно в большей или меньшей степени модифицировать свойства молекулы.

Исходный образец ППС* (имевший характеристическую вязкость в бензоле $[\eta] = 0,78 \text{ дл/г}$) был расфракционирован обычным методом дробного осаждения из 1%-ного раствора в бензоле метанолом на 10 фракций. Для семи фракций на фотоэлектрическом нефелометре «Sofica» был определен молекулярный вес M_w , и на капиллярном вискозиметре Остwalda (время течения растворителя 149 сек.) была измерена характеристическая вязкость растворов $[\eta]$. Все измерения произведены в бензole при 20°. Инкремент показателя преломления ППС в бензоле $dn/dc = 0,100$ для $\lambda = 5460 \text{ \AA}$.

Результаты измерений сведены в таблицу.

Характеристика фракций ППС

Фракция, №	$M_w \cdot 10^{-5}$	$[\eta], \text{дл/г}$	$A_2 \cdot 10^4$	K'	$\frac{A_2 M}{[\eta]}$	$[\eta]_0, \text{дл/г}$	$\left(\frac{\bar{h}_0^2}{M}\right)^{1/2} \cdot 10^8$
1	2,04	1,22	1,5	0,27	0,25	0,985	0,92
2	1,45	0,92	2,9	0,20	0,315	0,71	0,87
3	1,00	0,71	2,5	0,36	0,35	0,536	0,84
4	0,94	0,62	2,75	0,22	0,416	0,451	0,81
5	0,72	0,44	3,5	0,26	0,57	0,304	0,74
6	0,51	0,38	4,5	0,46	0,604	0,261	0,74
7	0,38	0,29	6,0	0,38	0,785	0,199	0,71

По графику зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$ (рис. 1) определены коэффициенты в уравнении Куна — Марка — Хаувинка ($K — M — X$):

$$[\eta] = 0,33 \cdot 10^{-4} M_w^{0,86} \text{ дл/г.} \quad (1)$$

Если основываться на термодинамической теории Флори [1], величину $a > 0,8$ показателя степени при M в уравнении $K — M — X$ следует связывать либо с повышенной жесткостью, либо с частичной протекаемостью полимерных клубков в растворе [2]. Жесткость (или гибкость) полимерных цепей принято характеризовать величиной $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ или

* Полипропиленсульфид получен на натрий-нафталине (катализатор) в тетрагидрофуране Г. П. Белоновской (ИВС АН СССР), которой авторы выражают свою признательность за предоставление образца полимера.

эквивалентным ей отношением $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ ($(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ — статистические размеры невозмущенного клубка в идеальном растворителе, $(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ — та же величина при вполне свободном вращении всех звеньев в цепи). В данной работе молекулярный вес фракций ППС был сравнительно невелик ($M_w \leq 2 \cdot 10^5$), асимметрии рассеяния не наблюдалось и, следовательно, непосредственное измерение размеров $(\bar{h}^2)^{1/2}$ не было возможным. В подобных случаях термодинамическая теория растворов полимеров [3] позволяет вычислить по измеренным M , $[\eta]$ и A_2 (второй вириальный коэффициент растворов) величину характеристической вязкости $[\eta]_0$ в идеальном растворителе (где $A_2 = 0$):

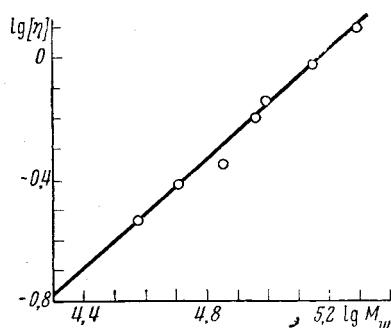


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$ для фракций полипропиленсульфида в бензole

$$[\eta]_0 = [\eta] - (3^{1/2} \Phi / 2^{5/2} \pi^{3/2} N_A) A_2 M + [(5 - \pi^{1/2}) 3^7 \Phi^2 / 2^6 \pi^3 N_A^2] \times (A_2 M^2 / [\eta]_0) \quad (2)$$

(Φ — коэффициент Флори в соотношении (3), N_A — число Авогадро).

По величине $[\eta]_0$ нетрудно затем вычислить $(h_0^2 / M)^{1/2}$, используя известное соотношение Флори

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

Результат подобного вычисления $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ (с $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$ для (2) и $\Phi = 2,8 \cdot 10^{21}$ для (3)) представлен в восьмом столбце таблицы. Систематическое изменение $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ с ростом M указывает на неприменимость соотношения (2) к растворам ППС в бензоле. Другим способом определения величины $(h_0^2 / M)^{1/2}$, не требующим предварительного перехода от $[\eta]$ к $[\eta]_0$, может служить графический метод, предложенный недавно Штокмайером и Фиксманом [4]. Эти авторы показали, что (3) преобразуется к форме

$$[\eta] = \Phi (\bar{h}^2 / M)^{1/2} M^{1/2} + 0,51 \Phi B M \quad (4)$$

$$B = \bar{v}^2 (1 - 2\chi_1) / V_1 N_A, \quad (5)$$

где \bar{v} — парциальный удельный объем полимера в растворе, V_1 — молярный объем растворителя, χ_1 — термодинамический параметр взаимодействия полимерных звеньев с растворителем. Соотношение (4) позволяет определить $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ и B по начальной ординате и наклону прямой графика зависимости $[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$. Рис. 2 показывает, что точки для фракций ППС на соответствующем графике ложатся (в пределах погрешности измерений) на прямую с начальной ординатой $([\eta] / M^{1/2}) = 0,060$. Вычисление с $\Phi = 2,8 \cdot 10^{21}$ дает при этом $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2} = 0,60 \cdot 10^{-8}$. Так как мономерное звено ППС содержит 3 связи в цепи макромолекулы, для сопоставления гибкости ППС с другими полимерами удобнее относить h_0^2 не к M , а к степени полимеризации $P = M / M_0$ (M_0 — молекулярный вес мономерного звена). Тогда для ППС $(h_0^2 / P)^{1/2} = 5,15 \cdot 10^{-8}$, а для полистирола, например, $(h_0^2 / P)^{1/2} = 7,1 \cdot 10^{-8}$. Таким образом, гибкость цепи ППС превосходит таковую у винильных полимеров и сравнима с гибкостью полисилоксанов и каучуков (см., например, обзор [5]) *.

В связи с использованием соотношения (2) отметим следующее. Авторы работы [3] указывают на ограниченную сходимость ряда (2), которая

* Температура стеклования ППС составляет -48° (по данным Г. П. Белоновской).

улучшается при малых M . На рис. 2 нанесены значения $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$, полученные из $[\eta]_0$, вычисленного по соотношению (2). Экстраполяция их к $M = 0$ приводит к величине $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$, практически совпадающей с полученной по графику $[\eta]^{1/2} / M^{1/2} = f(M^{1/2})$. Отмеченное обстоятельство расширяет возможности использования соотношения (2).

Второй из возможных причин большого показателя $a = 0,86$ в уравнении (1) является частичная протекаемость полимерных клубков растворителем при вязком течении раствора. Гидродинамические свойства макромолекул, в частности проницаемость их для растворителя, можно характеризовать величиной $A_2 M / [\eta]$ [3, 6]. Для суспензии твердых

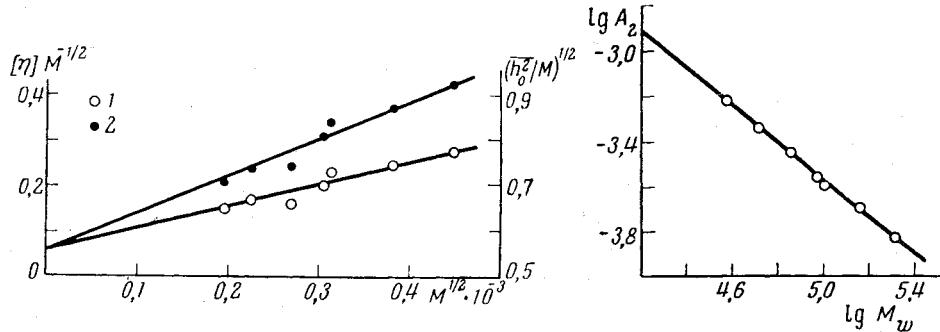


Рис. 2. Зависимость $[\eta] / M^{1/2}$ (1) и вычисленной по формуулам (2) и (3) величины $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ (2) от $M^{1/2}$ для фракций полипропиленсульфата в бензоле
Рис. 3. Зависимость $\lg A_2$ от $\lg M_w$ для фракций полипропиленсульфата в бензоле

(следовательно, непроницаемых) шаров $A_2 M / [\eta] = 1,6$. Для многих синтетических полимеров (при $M > 10^4$ и в хороших растворителях, что является условием непроницаемости) эксперимент дает $A_2 M / [\eta] \approx 1,1 \div 1,4$. Поэтому указанный интервал значений для $A_2 M / [\eta]$ следует считать критерием непротекаемости клубков. Для ППС в бензоле (см. 6 столбец таблицы) $A_2 M / [\eta]$ составляет от 0,78 до 0,25. Заметим, что в плохих растворителях (вблизи θ -точки) указанный критерий неприменим: в θ -точке $A_2 = 0$, тогда как размеры клубков, а следовательно и $[\eta]$, имеют конечную величину. Поэтому в плохих растворителях $A_2 M / [\eta]$ уменьшается независимо от гидродинамических свойств (проницаемости) макромолекул. Для ППС в бензоле подобные соображения несовместимы с $a = 0,86$ в уравнении (1), ибо в плохих растворителях $a \approx 0,5$ (даже при $A_2 \neq 0$; см. например, [7]). Хорошие термодинамические качества бензола как растворителя для ППС подтверждаются также величиной $0,2 \div 0,4$ (см. пятый столбец таблицы) константы K' в известном уравнении Хаггинса

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + K'[\eta]^2 c, \quad (6)$$

тогда как в плохих растворителях $K' \approx 0,6 \div 0,8$ [2]. Вычисление по наклону графика $[\eta] / M^{1/2} = f(M^{1/2})$ и измеренному $\bar{v} = 0,85 \text{ см}^3/\text{г}$ термодинамического параметра χ_1 дает $\chi_1 = 0,38$ — величину, также характерную для хороших растворителей [1]. Если малую величину $A_2 M / [\eta]$ для ППС в бензоле приписывать частичной протекаемости растворителем клубков этого полимера, то уменьшению $A_2 M / [\eta]$ с ростом M (см. таблицу) соответствовало бы возрастание степени протекаемости. Такое предположение противоречило бы существующим гидродинамическим теориям, устанавливающим, что в переходной области от проницаемых к непроницаемым клубкам степень протекаемости убывает с ростом M [2]. Вопрос о величине $A_2 M / [\eta]$ для ППС в бензоле получает иное освещение, если обратиться к зависимости второго вириального коэффициента A_2 от молекулярного веса M фракций. Эта зависимость, представленная

в логарифмическом масштабе на рис. 3, приводит к $A_2 \sim M^{-0.81}$. Столь быстрое изменение A_2 с M наблюдается на опыте весьма редко. Современные теории второго вириального коэффициента растворов полимеров дают $A_2 \sim M^{-\gamma}$ с величиной γ между 0,2 и 0,3 [2]. Для хороших растворителей и больших M такое значение γ непосредственно вытекает из постоянства величины $A_2 M / [\eta]$, так как в этом случае $[\eta] \sim M^{0.7 \div 0.8}$. Последняя (по времени) теория A_2 [8] (наиболее последовательно проводящая учет как меж-, так и внутримолекулярных взаимодействий) предусматривает лишь 3-кратное изменение A_2 (в хороших растворителях) во всем интервале значений M (до $M = \infty$). Для ППС в бензole A_2 изменяется (см. таблицу) в 4 раза в сравнительно небольшом интервале M от $3,8 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$.

Таким образом, зависимость $A_2 \sim M^{-0.8}$, экспериментально полученная для ППС в бензole, не укладывается в рамки существующих теорий. Поэтому представляется более вероятным, что малая величина и уменьшение с ростом M отношения $A_2 M / [\eta]$ обусловлены в данном случае «аномальной» зависимостью $A_2 = f(M)$. Поскольку необычный ход зависимости $A_2 = f(M)$ наблюдается и в некоторых других случаях (например, для производных целлюлозы), можно прийти к выводу, что не все возможные случаи термодинамического взаимодействия в растворах полимеров охватываются существующими теориями. Причиной особых свойств растворов ППС, возможно, является некоторая рыхłość структуры его макромолекул, связанная с большими размерами атомов серы. Для однозначного решения вопроса о гидродинамических свойствах клубков ППС необходимо исследовать их поступательное трение в явлениях диффузии и седиментации.

Относительно того, что показатель a довольно существенно в данном случае превышает в уравнении (1) предельную (согласно Флори [1]) величину 0,8, можно заметить следующее. Предельное значение $a = 0,8$ есть следствие играющего важную роль в теории Флори уравнения

$$a^5 - a^3 = C_m(1 - 2\chi_1)M^{1/2} \quad (7)$$

для коэффициента набухания a , определяющего увеличение линейных размеров' клубков при переходе от идеального к хорошему растворителю (C_m — постоянная для данной системы полимер — растворитель). Из (7) при больших M следует, что $a \sim M^{0.4}$, откуда при подстановке в (3) $(h^2)^{1/2} = a(h_0^2)^{1/2}$ вытекает, что $a \leq 0,8$, поскольку $(h_0^2)^{1/2} \sim M^{1/2}$. Статистические теории межсегментных взаимодействий в полимерном клубке (см., например, [8]) приводят к уравнениям типа Фиксмана [9]

$$a^3 = 1 + KM^{1/2}, \quad (8)$$

из которых следует, что $a \sim M^{1/6}$ при $M \rightarrow \infty$. Использование уравнения такого типа и дает, в частности, двучленное уравнение (4) для $[\eta]$ [4]. Согласно (4) величина показателя a в уравнении $K - M - X$ (1) зависит от сравнительной роли первого и второго членов в (4). В идеальном растворителе $\chi = 0,5$, $B = 0$ и $[\eta] \sim M^{0.5}$. В неидеальных растворителях a тем больше, чем больше порядок M и лучше растворитель (т. е. меньше χ_1). Пределом для a при $M \rightarrow \infty$ является единица. Получение в уравнении (1) показателя a , большего 0,8, является, с точки зрения упомянутых теорий, указанием на неприменимость для данной системы полимер — растворитель термодинамической теории Флори, приводящей к уравнению (7).

Выходы

Методом светорассеяния определены молекулярные веса M_w для семи фракций полипропиленсульфида. Для тех же фракций измерена характеристическая вязкость $[\eta]$ растворов в бензole. Установлено соотноше-

ние $[\eta] = 0,33 \cdot 10^{-4} M_w^{0,86}$ (в интервале M_w от $3,8 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$). Графической экстраполяцией определена величина $([\eta] / M^{1/2})_{M^{1/2} \rightarrow 0}$, по которой вычислено значение $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2} = 0,60 \cdot 10^{-8}$. В изученном интервале M_w второй вириальный коэффициент растворов A_2 убывает с ростом M значительно быстрее ($A_2 \sim M^{-0,8}$), чем это предусмотрено теорией. В связи с этим величины $A_2 M / [\eta]$ имеют аномально низкое значение (от 0,78 до 0,25).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Itaka, N. Y., 1953.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. Наука, М., 1964.
3. Т. А. Огюино, Р. Ж. Флори, J. Chem. Phys., **26**, 1067, 1957.
4. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., **C1**, 137, 1963.
5. В. Е. Эскин, Успехи физич. наук, **82**, 649, 1964.
6. A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., **27**, 1002, 1957.
7. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, Высокомолек. соед., **3**, 1800, 1961.
8. M. Kurata, M. Fukatsu, H. Sotobayashi, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., **41**, 139, 1964.
9. M. Fixman, J. Chem. Phys., **23**, 1656, 1955; **36**, 3123, 1962.

LIGHTSCATTERING AND VISCOSITY OF POLYPROPYLENESULPHIDE SOLUTION IN BENZENE

V. E. Eskin, A. E. Nesterov

Summary

By means of light scattering technique the molecular weights M_w of seven fractions of polypropylenesulphide were determined. The intrinsic viscosities in benzene $[\eta]$ were measured for the same fractions. The relation $[\eta] = 0,33 \cdot 10^{-4} M_w^{0,86}$ (in the M_w , range of $3,8 \cdot 10^4$ — $2 \cdot 10^5$) was found. By graphic extrapolation the value of $([\eta] / M^{1/2})_{M^{1/2} \rightarrow 0}$ was determined on the basis of it the value $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2} = -0,60 \cdot 10^{-8}$ was computed. In the studied M_w interval the solution second virial coefficient A_2 falls considerably faster ($A_2 \sim M^{-0,8}$) with molecular weight rise than it is stipulated by theory. In connection with this the values of $A_2 M / [\eta]$ are anomalously low (from 0.78 to 0.25).