

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

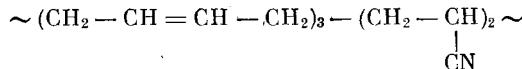
1966

УДК 678.01:53+541.8

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ*И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, В. А. Гречановский*

Полимеры, содержащие в цепи полярные группы, составляют некий промежуточный класс между обычными полимерами и полиэлектролитами. Вследствие этого можно ожидать, что поведение их растворов будет отличаться рядом особенностей. Это действительно подтверждается данными авторов [1, 2], тем не менее гидродинамические свойства этого класса полимеров пока изучены недостаточно.

Настоящая работа посвящена исследованию основных гидродинамических параметров: константы седиментации S , коэффициента диффузии D и характеристической вязкости $[\eta]$ статистического сополимера дивинила с акрилонитрилом (ДАС):



Экспериментальная часть

Исходный полимер, в котором на 3 звена дивинила приходится в среднем 2 звена акрилонитрила, был получен в процессе эмульсионной полимеризации в присутствии персульфата калия при 30°. Из выделенных при фракционировании в системе бензол — метanol 14 фракций 7 были подвергнуты исследованию. Так как состав сополимера близок к азеотропному, а конверсия не превышает 65%, то полидисперсность состава как в исходном образце, так и в фракциях можно пренебречь.

Для определения гидродинамических параметров были использованы смешанные растворители: метилэтилкетон — циклогексан в соотношении 47,5 : 52,5 ($\theta = 22^\circ$) и метилэтилкетон — изопропиловый спирт — 60 : 40 ($\theta = 20^\circ$). Соотношения указаны по объему.

Молекулярные веса M фракций были рассчитаны по формуле Сvedberga:

$$M = \frac{S_0}{D_0} \cdot \frac{RT}{1 - v_2 \rho_0}, \quad (1)$$

где S_0 , D_0 — константа седиментации и коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении соответственно, $1 - v_2 \rho_0$ — множитель Архимеда, R — газовая постоянная, T — температура опыта.

Опыты по седиментации были выполнены на ультрацентрифуге фирмы Фиве при скорости вращения ротора 46 000 об/мин. Значения S_0 были получены путем экстраполяции величин $1/S$, измеренных в интервале концентраций 0,15—0,6 г / 100 см³, к бесконечному разбавлению. При расчетах S вводили необходимые поправки на температуру, давление и секториальное разбавление. Опыты по диффузии были выполнены на диффузиометре Цветкова. Колебания температуры в диффузионной кювете не превышали 0,001°. Значения D_0 были определены при одной концентрации — 0,04 г / 100 см³, что практически соответствует бесконечному разбавлению. Расчет коэффициентов диффузии производили графически на основании соот-

ношения, полученного нами ранее [3]:

$$D = \frac{\left(\frac{Q}{h}\right)^2 - \frac{\pi a^2}{6}}{4\pi t}, \quad (2)$$

где Q — площадь, h — максимальная ордината диффузионных диаграмм, a — двоение шпиков, t — время от начала процесса диффузии. График зависимости $(Q/h)^2$ от t для нескольких фракций приведен на рис. 1.

Следует отметить, что опыты по диффузии в случае смешанных растворителей имеют свою специфику. Весьма существенно, чтобы компоненты смеси были близ-

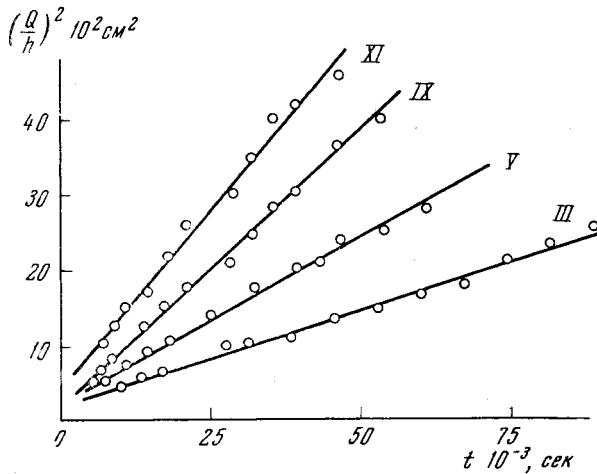


Рис. 1. График зависимости $(Q/h)^2$ от t для фракций в смеси метилэтилкетон — циклогексан

Цифры соответствуют номерам фракций

ки по плотности и упругости пара при температуре опыта, еще лучше, если смесь является азеотропной. Только в этом случае обеспечивается достаточное постоянство состава и, как следствие этого, создание устойчивой границы между раствором и растворителем. Разумеется, компоненты смеси не должны сильно отличаться по показателю преломления.

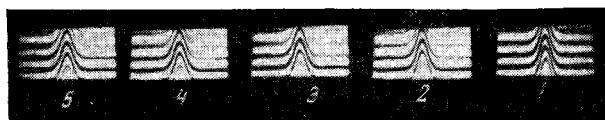


Рис. 2. Экспериментальные диффузионные диаграммы фракции III в смеси метилэтилкетон — циклогексан

Время, сек.: 1 — 13 000, 2 — 14 800, 3 — 16 000, 4 — 18 400,
5 — 20 200

В случае ДАС требования к растворителям еще более возрастают. Это связано с тем, что иногда, вследствие значительной разницы в величинах коэффициентов поверхностного натяжения раствора и растворителя (что в свою очередь, видимо, обусловлено полярностью полимера), граница между ними в диффузионной кювете имеет форму сферического мениска, а не плоскости, как обычно. Соответственно сильно искается интерференционная картина. В указанном смысле некоторые системы ДАС — растворитель являются несовместимыми по поверхностному натяжению. Такими «несовместимыми» растворителями в данном случае оказались: ацетон, этилацетат, смесь метилэтилкетон — изопропанол и др. В то же время смесь метилэтилкетон — циклогексан является вполне «совместимой», в дополнение к этому компоненты смеси близки по упругости пара, плотности и показателю преломления. Именно она была использована для диффузионных измерений (рис. 2).

Архимедов множитель $1 - v_2 \rho_0$ в уравнении Сведберга был определен пикнометрически на основании соотношения:

$$1 - v_2 \rho_0 = \frac{m - m_0}{mw_2}, \quad (3)$$

где m , m_0 — массы раствора и растворителя в объеме пикнометра соответственно; w_2 — весовая доля полимера. Для исследованной системы $1 - v_2 \rho_0 = 0,228$.

Методика других гидродинамических измерений, а также определения θ -температуры была описана нами ранее [4]. Исследования проводили при 21° .

Результаты и обсуждение

Основные результаты измерений приведены в таблице, а также на рис. 3 и 4. Из рис. 3 следует, что для исследованных систем является характерным искривление зависимостей $\lg [\eta] - \lg M$. Производная

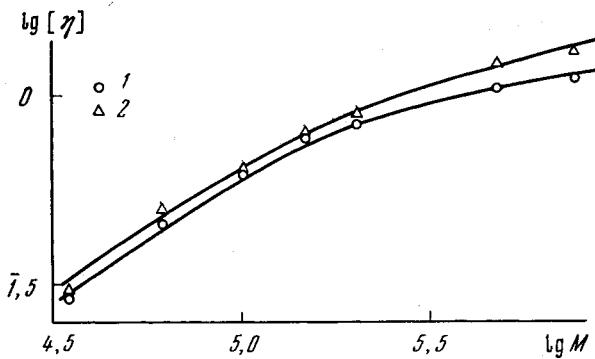


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса:

1 — метилэтилкетон — циклогексан; 2 — метилэтилкетон — изопропиловый спирт

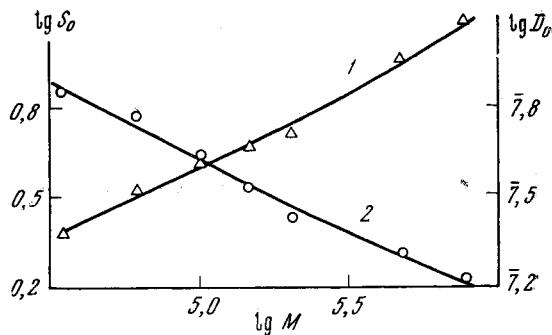


Рис. 4. График зависимостей $\lg S_0 - \lg M$ (1) и $\lg D_0 - \lg M$ (2) в смеси метилэтилкетон — циклогексан

$d \lg [\eta] / d \lg M$, соответствующая показателю α в обычном уравнении $[\eta] = kM^\alpha$, убывает с увеличением M . При этом характер убывания зависит от природы идеального растворителя. Для смеси метилэтилкетон — изопропиловый спирт α убывает слабее с ростом молекулярного веса, чем для смеси метилэтилкетон — циклогексан. Отметим сразу, что в обычных системах $\alpha = \text{const}$ и не зависит от M .

В случае седиментации и диффузии соответствующий изгиб зависимостей $\lg S_0 - \lg M$ и $\lg D_0 - \lg M$, естественно, проявляется значительно

слабее и имеет характер лишь небольшой тенденции к изгибу (рис. 4). Пренебрегая этой тенденцией, можно соответствующие зависимости представить уравнениями:

$$S_0 = 1,28 \cdot 10^{-2} M^{0.5}, \quad (4)$$

$$D_0 = 1,38 \cdot 10^{-4} M^{-0.5}, \quad (5)$$

S_0 выражена в единицах Сведберга.

Отмеченная выше зависимость α от M может быть связана либо с появлением разветвленности по мере увеличения молекулярного веса, либо с конформационными изменениями молекулярных клубков; эти изменения слабо проявляются в интервале средних молекулярных весов, где характеристические вязкости в обоих растворителях близки и усиливаются по

Параметры исследованных фракций

Фракция, №	$M \cdot 10^3$	Метилэтилкетон — циклогексан 47,5 : 52,5						Метилэтилкетон — изопропанол 60:40					
		S_0 , сс	$D_0 \cdot 10^3$, см 2 сек	[η], 100 см 3 г	k'	$\frac{\partial(1/S)}{\partial c}$	$\Phi^{1/s_p-1} \cdot 10^{-6}$	S_0 , сс	[η], 100 см 3 г	k'	$\frac{\partial(1/S)}{\partial c}$	$\Phi^{1/s_p-1} \cdot 10^{-6}$	
II	780	12,20	1,68	1,10	0,66	0,067	2,03	--	1,29	0,47	--	--	
III	475	9,09	2,05	1,03	0,65	0,058	2,06	7,58	1,23	0,51	0,197	2,21	
IV	205	5,32	2,78	0,84	0,60	0,073	1,97	4,65	0,89	0,48	0,160	2,13	
V	147	4,72	3,44	0,77	0,62	0,062	2,12	--	0,80	0,53	--	--	
VII	101	4,08	4,34	0,62	0,46	0,070	2,20	3,43	0,65	0,43	0,206	2,27	
IX	61,7	3,31	5,76	0,45	0,56	0,058	2,23	--	0,50	0,40	--	--	
XI	34,8	2,40	7,40	0,30	--	--	2,04	--	0,31	--	--	--	

мере увеличения абсолютного содержания полярных групп в цепи. Влияние этих эффектов обычно очень трудно разделить, но в данном случае имеется ряд фактов, которые свидетельствуют в пользу второго предположения. Во-первых, трудно представить, чтобы разветвленность по-разному проявлялась в различных θ -растворителях. Как известно, в случае неполярных гомополимеров наклон зависимости $\lg [\eta] - \lg M$ остается постоянным ($\alpha = 0,5$) при переходе от одного θ -растворителя к другому [5]. Наблюдаемый нами факт зависимости значения $\alpha = d \lg [\eta] / d \lg M$ от типа смешанного, термодинамически идеального растворителя присущ, видимо, только полярным полимерам, либо сополимерам и, несомненно, связан с существенным изменением значения характеристической вязкости исследованного сополимера при переходе от одного «идеального» растворителя к другому. Для фракции с $M = 475\,000$ была измерена характеристическая вязкость в пяти смешанных растворителях, θ -точка которых лежит в узком интервале температур (19—22°):

θ -растворитель	[η], 100 см 3 /г
Метилэтилкетон + циклогексан	47,5; 52,5
То же + изопропанол	60 : 40
» » + ацетонитрил	21 : 79
Бензол + метилэтилкетон + циклогексан	85,5; 4,5; 10
Этилацетат + циклогексан	67,3; 32,7

Как следует из приведенных данных, величина [η] при переходе от растворителя к растворителю изменяется в пределах 30%. Аналогичное явление при исследовании полярного полимера наблюдалось в работе [6].

Следует отметить также, что даже небольшие конформационные различия, слабо влияющие на гидродинамические характеристики S_0 и [η], относящиеся к бесконечному разбавлению, должны были бы существенно сказаться на концентрационной зависимости константы седиментации и приведенной вязкости, т. е. на величине параметра $\partial(1/S) / \partial c$ [7] и кон-

станты k' [8], определяемых уравнениями:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + k_s c), \quad (6)$$

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

Действительно, при переходе от смеси метилэтилкетон — циклогексан к смеси метилэтилкетон — изопропанол усредненное по фракциям значение $\partial(1/S)/\partial c$ меняется от 0,064 до 0,185 (c выражена в $g/100 \text{ см}^3$); а значение k' — от 0,62 до 0,47.

Наконец, о наличии конформационных особенностей свидетельствует тот факт, что значение инварианта Флори — Манделькерна $\Phi^{1/2}P^{-1}$ [9] занижено по сравнению с теоретическим ($2,73 \cdot 10^6$ для θ -растворителей), что возможно при увеличении асимметрии или уменьшении компактности молекулярных клубков и не характерно для разветвленных полимеров [10].

Приведенные факты свидетельствуют о наличии определенных специфических черт в поведении сополимера бутадиена с акрилонитрилом в смешанных идеальных растворителях.

Выходы

1. Изучена зависимость константы седиментации, коэффициента диффузии и характеристической вязкости от молекулярного веса для статистического сополимера бутадиена с акрилонитрилом в различных идеальных растворителях.

2. Отмечено, что зависимость $\lg [\eta] - \lg M$ является нелинейной в области больших молекулярных весов. С этим фактом связано существенное изменение значения характеристической вязкости высокомолекулярных фракций при переходе от одного идеального растворителя к другому.

3. Установлено, что природа идеального растворителя влияет на величину экспонента в уравнении $[\eta] = kM^\alpha$, а также на величину концентрационной зависимости константы седиментации и приведенной вязкости. Значение инварианта $\Phi^{1/2}P^{-1}$ равно $2,15 \cdot 10^6$, что значительно ниже теоретического значения, характерного для термодинамически идеальных систем.

Полученные данные свидетельствуют о наличии конформационных особенностей макромолекулярных клубков полярного сополимера дивинила с акрилонитрилом.

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

Поступила в редакцию
17 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. K. J. Ivin, H. A. Ende, G. Meughoff, Polymer, 3, 129, 1962.
2. С. Я. Френкель, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., 6, 1420, 1964.
3. А. В. Подалинский, Ж. физ. химии, 37, 1189, 1963.
4. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Меселицкий, А. В. Подалинский, Высомолек. соед., 5, 1042, 1963.
5. U. Bianchi, V. Magnasco, C. Rossi, Chimicale Industria, 40, 263, 1958.
6. H.-G. Elias, Makromolek. Chem., 54, 78, 1962.
7. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Докл. АН ССР, 153, 1122, 1963.
8. F. W. Ibrahim, J. Polymer. Sci., A3, 469, 1965.
9. L. Mandelkern, W. R. Krigbaum, H. A. Scheraga, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 20, 1392, 1952.
10. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., 6, 64, 1964.

**ABOUT PECULIARITIES OF HYDRODYNAMIC BEHAVIOUR
OF POLAR POLYMERS**

I. Ya. Poddubnyi, A. V. Podalinskii, V. A. Grechanovskii

S u m m a r y

It was studied the dependence of intrinsic viscosity, sedimentation constant and diffusion coefficient on molecular weight for random butadiene-acrylonitrile (60:40) copolymer in θ -mixtures: methylethylketone-cyclohexane (47.5:52.5 vol., $\theta = 22^\circ\text{C}$) and methylethylketone-isopropanol (60:40, $\theta = 20^\circ\text{C}$). The dependence $\lg[\eta] - \lg M$ deviates from linearity for high M . Simultaneously $[\eta]$ of high molecular fraction ($M = 475\,000$) measured in 5 θ -solvents changes at coming from one solvent to another by 30%. The nature of ideal solvent also influences on the concentration dependence of sedimentation constant and reduced viscosity. The average value of invariant $\Phi^{1/2}P^{-1} = 2,15 \cdot 10^6$ is considerably lower than the theoretical one ($2,73 \cdot 10^6$ for θ -systems). The observed facts are probably related to conformation peculiarities the copolymer molecular coils.