

3. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, Р. А. Черкасов, Докл. АН СССР, 145, 344, 1962.
 4. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1952, 727.
 5. T. S. Ma, J. D. McKinley, Mikrochemie, 1953, 1—2, 4.
 6. J. Lysyj, J. E. Zaremba, Analyt. Chem., 30, 3, 428, 1958.
 7. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, И. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярновесового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964.
 8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
 9. К. Накапаси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
 10. Б. В. Столяров, Ж. прикл. химии, 34, 2626, 1961.
-

УДК 678.01:53

О СПЕЦИФИЧЕСКОМ ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЕЛИЧИНУ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

A. E. Нестеров, B. E. Эскин

При исследовании явления критической опалесценции растворов поливинилнафтилина (ПВН) и поли- β -нафтилметакрилата (ПНМА) в ряде растворителей [1, 2] было установлено, что величина энергии когезии этих полимеров в полярных растворителях существенно выше, чем в слабо полярных (см., например, табл. 1 [1]).

С целью выяснить, не связано ли указанное обстоятельство с конкретной структурой этих полимеров (наличие нафтилового цикла в ПВН и

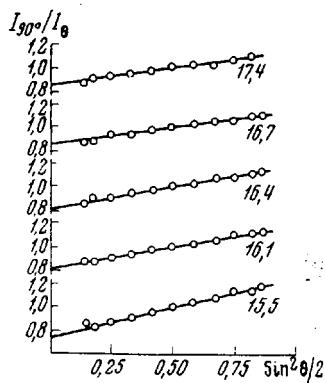


Рис. 1. Зависимость I_{90° / I_0 от $\sin^2 \theta / 2$ для фракций полибутилметакрилата с $M_w = 1.9 \cdot 10^6$ в смеси бензол — гептан (1 : 7,3 по весу). Цифры у кривых соответствуют температуре в $^\circ\text{C}$

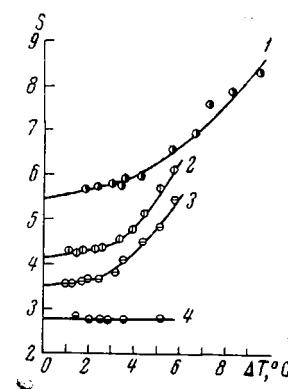


Рис. 2. Зависимость S от ΔT для фракций полибутилметакрилата в смеси бензол — гептан (1 : 7,3 по весу). Молекулярный вес: 1 — $3,0 \cdot 10^6$; 2 — $1,8 \cdot 10^6$; 3 — $1,3 \cdot 10^6$; 4 — $0,8 \cdot 10^6$

ПНМА), нами для растворов полимера, не содержащего нафтиловый цикл — полибутилметакрилата (ПБМА) были предприняты сравнительные измерения в изопропиловом спирте [3] и в смеси бензол — гептан (1 : 7,3 по весу).

Методика эксперимента была подробно описана в [3]. Исследовали фракции ПБМА в диапазоне молекулярных весов $M_w (0,19 \div 3,0) \cdot 10^6$.

Критические концентрации растворов C_k определяли, как это принято [3, 4], по максимуму кривой зависимости асимметрии опалесценции $Z = I_{45^\circ} / I_{135^\circ}$ от C при температуре (T) на несколько десятых градуса выше температуры высаживания (T_b). Графики зависимости $1/C_k$ от $M_w^{1/2}$ линейны в согласии с теорией [5]. Графики зависимости $I_0 = f(\sin^2 \theta / 2)$ также представляли собой прямые (рис. 1), по начальной ординате A и наклону B которых находили критические температуры T_k , экстраполируя зависимость A/B от T к $A/B = 0$. Найденные таким образом значения T_k , а также критические концентрации $C_k \cdot (v_{2k})$ приведены в табл. 1. Для фракций с $M_w = (1,3; 1,8; 3,0) \cdot 10^6$ графики $S = (B/A)\Delta T = \frac{8\pi^2}{3} \frac{l^2}{\lambda^2} T_k + \frac{16\pi^2}{3} \frac{\bar{R}_k^2}{\lambda^2} \Delta T$ имели наклон, указывающий на заметную роль размеров клубков в наблюдаемой асимметрии опалесценции [4] (рис. 2). По начальным отрезкам S_0 и наклонам графиков $S = f(\Delta T)$ вычислены средние радиусы межмолекулярных сил (l) и размеры полимерных клубков $(\bar{R}_k^2)^{1/2}$ (таблица) по формулам [4]:

$$l^2 = \frac{3\lambda^2}{8\pi^2} \frac{S_0}{T_k}, \quad (1)$$

$$\bar{R}_k^2 = \frac{3\lambda^2}{16\pi^2} \frac{S - S_0}{T - T_k}. \quad (2)$$

Вычисленные значения l и $(\bar{R}_k^2)^{1/2}$ для высокомолекулярных фракций позволили определить плотности энергий когезии полимер — полимер (δ_{22}) и полимер — растворитель (δ_{12}) по формулам [1]:

$$\delta_{22} = \delta_{11} \left[1 - \frac{a - 1}{(a + 1)b} \right], \quad (3)$$

$$\delta_{12} = \delta_{11} \left[1 - \frac{a}{(a + 1)b} \right], \quad (4)$$

где δ_{11} — плотность энергии когезии растворителя;

$$a = \frac{2\bar{R}_k^2 - (l^2 - l_0^2)}{l^2 - l_0^2} = \frac{\delta_{11} - \delta_{12}}{\delta_{22} - \delta_{12}}; \quad b = \frac{l_0^2}{l_{11}^2} = \frac{\delta_{11}}{\delta_{11} + \delta_{22} - 2\delta_{12}};$$

l_{11} — радиус действия межмолекулярных сил растворителя ($\approx 12 \text{ \AA}$); l_0^2 — начальная ордината графика $l^2 = f(M)$.

Таблица 1

Результаты измерений критической опалесценции растворов полибутилметакрилата в смеси бензол — гептан (1 : 7,3 по весу)

Фракция, №	$M_w \cdot 10^6$	v_{2k} , %	T_k , °C	l , Å	$(\bar{R}^2)^{1/2}$ Å
1	0,19	5,7	14,0	41,2	—
2	0,24	5,0	16,8	43,5	—
3	0,32	4,0	20,2	51,2	—
4	0,52	3,4	24,0	63,2	—
5	0,80	2,75	28,0	73,0	—
6	1,30	2,15	33,1	82,6	121
7	1,80	1,85	34,0	89,0	134
8	3,00	1,45	33,4	103,0	147

Произведенные сопоставления показали, что характер зависимости относительного значения среднего радиуса действия межмолекулярных сил l и размеров полимерных клубков $(\bar{R}_k^2)^{1/2}$ при критических условиях от разности плотностей энергии когезии полимер — полимер и полимер — растворитель ($\delta_{22} - \delta_{12}$) остаются для растворов ПБМА такими же, как и для

систем, исследованных нами ранее [6]. Энергия когезии ПБМА составляет 5600 кал/моль в смеси бензол — гептан ($\epsilon = 2,0$; ϵ — величина диэлектрической постоянной) по сравнению с 9400 кал/моль в изопропиловом спирте [1], где $\epsilon = 18,3$. Таким образом, как и для других полимеров, исследованных нами ранее [1, 2], энергия когезии ПБМА оказалась значительно выше в сильно полярном растворителе, чем в неполярном (смесь бензол — гептан). Приведенные в табл. 2 сопоставления показывают, что

Таблица 2

Энергия когезии полимеров ($\delta_{22}v_2$), диэлектрические постоянные растворителей (ϵ) и их относительные величины

Полимер	Растворитель	ϵ	$(\delta_{22}v_2)$, кал/моль	$(\delta_{22}v_2)$	ϵ_2/ϵ_1
				$(\delta_{22}v_2)_1$	
ПБМА	Изопропанол	18,3	9,4	1,68	9,1
	Бензол — гептан	2,0	5,6	—	—
ПНМА	Фенилэтиловый спирт	13	21,0	1,57	5,4
	Бензиловый спирт	13,1	20,0	1,50	5,4
	Тетрагин	2,7	16,0	1,2	1,1
	Толуол	2,4	13,4	—	—
ПВН	Фенилэтиловый спирт	13	11,4	1,3	5,7
	Бензиловый спирт	13,1	12,0	1,36	5,7
	Толуол — декалин	2,3	8,8	—	—

для ПВН, ПНМА и ПБМА величина энергии когезии при переходе от одного растворителя к другому возрастает тем больше, чем больше отношение диэлектрических постоянных растворителей ϵ_2/ϵ_1 .

Выводы

1. В работе исследована критическая опалесценция в растворах полибутилметакрилата (M_w от $0,19 \cdot 10^6$ до $3,0 \cdot 10^6$) в смеси бензол — гептан (1 : 7,3 по весу).

2. По данным результатов исследования критической опалесценции вычислена энергия когезии ПБМА, которая оказалась равной 5600 кал/моль по сравнению с 9400 кал/моль в изопропаноле.

3. Сопоставление для ряда полимеров значений энергий когезии, измеренных в различных растворителях, показывает, что величина энергии когезии при переходе от одного растворителя к другому возрастает тем больше, чем больше отношение диэлектрических постоянных растворителей ϵ_2 / ϵ_1 .

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
26 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Докл. АН СССР, 165, 623, 1965.
2. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 1045, 1966.
3. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 7, 1359, 1965.
4. P. Debuc, D. Woermann, B. Chiu, J. Chem. Phys., 36, 1803, 1962.
5. P. Debuc, J. Chem. Phys., 31, 680, 1959.
6. В. Е. Эскин, А. Н. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 1051, 1966.