

Растворимость полимеров в оксими гексафторацетона. В качестве объектов для исследования были выбраны полимеры: полиформальдегид фирмы Дюпон — Делрин 150Х (гранулы размером 2×3 мм), капрон (пластинки размером 7×7 мм), найлон (пластинки размером 6×8 мм), лавсан (пленка толщиной 0,09 мм).

В 5 мл оксими I, содержащего три капли сухого триэтиламина (аналогично [7]), помещают навеску полимера такую, чтобы после полного растворения получился 5%-ный раствор. Оставляют смесь при комнатной температуре до тех пор, пока раствор не станет гомогенным, затем навеску удваивают, утрамбовывают и т. д., доводя концентрации растворов полимеров соответственно до 10, 15 и т. д. %. Максимальные концентрации растворов полимеров приведены в табл. 3.

Полученные растворы оставляют на 10 дней при комнатной температуре, затем растворитель отгоняют в вакууме (100 мм) при 100°, оксим собирают в приемник, охлаждаемый смесью сухого льда с ацетоном, и очищают как описано в [8]. При этом достигается полная регенерация растворителя. Оставшиеся полимеры экстрагируют в экстракторе диэтиловым эфиром в течение суток и сушат на воздухе. Характеристические вязкости $[\eta]$ полимеров до и после растворения в оксими гексафторацетона представлены в табл. 3.

Выходы

1. Изучено межмолекулярное взаимодействие оксими гексафторацетона с растворителями, являющимися акцепторами протона.

2. Оксим гексафторацетона может служить растворителем для ряда трудно растворимых полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кунянц, Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, В. А. Комаров, И. Н. Рожков, ЖВХО им. Менделеева, 8, 709, 1963.
2. Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян и И. Л. Кунянц, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 450.
3. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, Л. Т. Ланцева, И. Л. Кунянц, ЖВХО им. Менделеева, 10, 469, 1965.
4. Ю. А. Чебурков, Н. Мухамадалиев, И. Л. Кунянц, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 2119.
5. Н. Мухамадалиев, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кунянц, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1982.
6. J. Lichtenberger, L. Baumann, J. Breiss, Bull. Soc. Chim. France, 1954, 687.
7. W. Middleton, R. Lindsey, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4948, 1964.
8. Ю. А. Чебурков, Н. С. Мирзабекянц, И. Л. Кунянц, Авт. свид. 187027, 1965; Бюлл. изобретений, 1966, № 20, 38.

УДК 678.01:53

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАЗМЕРОВ ПОЛИМЕРНЫХ КЛУБКОВ ВБЛИЗИ θ -ТОЧКИ

B. E. Эскин, A. E. Нестеров

Исследование критической опалесценции растворов полимеров большого молекулярного веса ($M \geq 10^6$) обнаружило, по крайней мере, две особенности в свойствах и поведении полимерных клубков при критических условиях, т. е. при критической концентрации c_k и вблизи критической температуры T_k (точки высаживания). Первая особенность — необычно малые размеры клубков (R^2_k) $^{1/2}$ по сравнению с их «невозмущенными» размерами (\bar{R}^2) $^{1/2}$ в θ -растворителе при $c \rightarrow 0$ (\bar{R}^2) $^{1/2}$ — среднеквадратичный радиус инерции клубка). В различных системах полимер — растворитель отношение (\bar{R}_k^2/\bar{R}^2) $^{1/2}$ составляет от 0,65 до 0,14 [1, 2]. Вторая особенность

состоит в том, что эти малые размеры клубков в некотором температурном интервале вблизи T_c не меняются с ростом T и лишь затем начинают возрастать. В качестве примера можно привести полистирол (ПС) в циклогексане [3, 4] или поли- β -нафтилметакрилат (ПНМА) в толуоле и тетралине [1, 2]. Величина такого интервала (ΔT)₀ иногда достигает 12° и более и перекрывает θ -точку [1, 2].

Указанное поведение полимерных клубков существенно отличается от температурной зависимости их размеров при «бесконечном» разбавлении раствора. Эта зависимость, впрочем, редко исследовалась в достаточно широком интервале температуры. Зависимость $(\bar{R}^2)^{1/2}$ от T проще изучать по изменению характеристической вязкости растворов $[\eta]$, поскольку $[\eta] \sim$

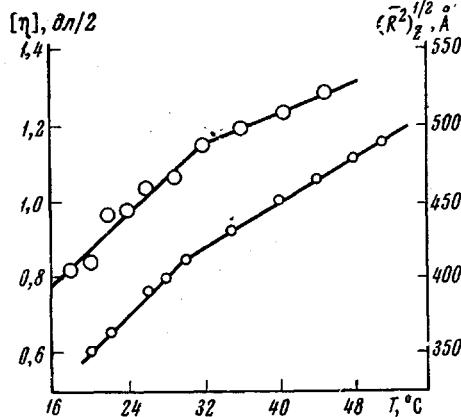


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ (нижняя кривая) и z -средних размеров клубков $(\bar{R}^2)_z^{1/2}$ (верхняя кривая) для фракции ПНМА с $M_w = 2,6 \cdot 10^6$ в тетралине от температуры

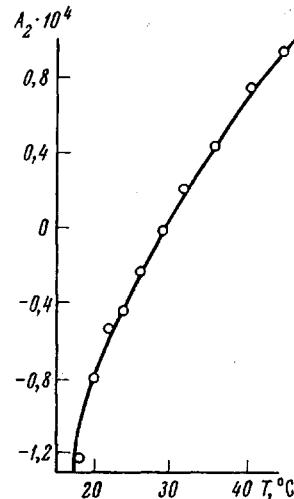


Рис. 2. Зависимость второго вироильного коэффициента A_2 растворов фракции ПНМА ($M_w = 2 \cdot 10^6$) в тетралине от температуры

$\sim (\bar{R}^2)^{1/2}$ [5, 6]. Так, в работе [7] исследовали зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ растворов ряда фракций ПС в циклогексане от температуры в интервале T , включающем θ -точку. При этом для фракций с большим M выявился излом зависимости $[\eta] = f(T)$ вблизи θ -точки. Появление излома означает различие в температурном коэффициенте вязкости $1 / [\eta] d[\eta] / dT$ по разные стороны от θ -точки. Остается открытым вопрос о том, насколько указанная зависимость $[\eta] = f(T)$ соответствует изменению размеров клубков в том же интервале T и в какой мере она обусловлена возможным изменением гидродинамических свойств клубков, особенно значительным вблизи θ -точки [6].

На рис. 1 представлены результаты измерений $[\eta]$ и $(\bar{R}^2)^{1/2}$ для растворов в тетралине фракции ПНМА с $M_w = 2,6 \cdot 10^6$. Средние размеры клубков $(\bar{R}^2)^{1/2}$ были измерены методом двойной экстраполяции светорассеяния [6, 8] на фотоэлектрическом нефелометре «Софика» в интервале углов 30—150° при длине световой волны 5460 Å. Вискозиметрические измерения проводили в капиллярном вискозиметре типа Оствальда со временем течения растворителя (при комнатной температуре) ≈ 200 сек. В согласии с результатами работы [7] зависимости $[\eta] = f(T)$ и $(\bar{R}^2)^{1/2} = f(T)$ имеют излом вблизи $T \approx 30^\circ$. Этой температуре отвечает равенство нулю второго вироильного коэффициента растворов A_2 (рис. 2). Общий ход зависимости $A_2 = f(T)$ не отличается от наблюдавшегося ранее для полиметилметакрилата в бутилхлориде [9, 8]. Температурные коэффициенты вязкости

$1 / [\eta] d[\eta] / dT$ и размеров $1 / \bar{R} (d\bar{R} / dT)$ соответственно равны: ниже θ -точки 0,029 и 0,011, выше θ -точки 0,017 и 0,0055. Поскольку для вязкости растворов клубкообразных молекул справедливо соотношение Флори [5, 6]

$$[\eta] = \Phi \frac{6^{3/2} (\bar{R}^2)^{3/2}}{M}, \quad (1)$$

температуры коэффициенты вязкости и размеров клубков должны отличаться в 3 раза. Приведенные выше цифры показывают, что это условие вполне удовлетворительно выполняется на опыте.

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента Φ в соотношении (1) от $a = (\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2}$. Форма экстраполяционных кривых светорассеяния

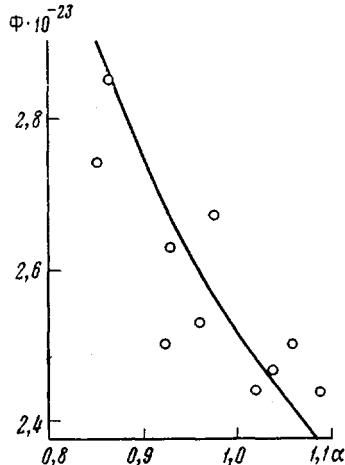


Рис. 3. Зависимость коэффициента Флори Φ в уравнении (1) от параметра набухания клубков a для фракции ПНМА ($M_w = 2,6 \cdot 10^6$) в тетралине. Кривая — теоретическая зависимость [10]; точки — экспериментальные данные

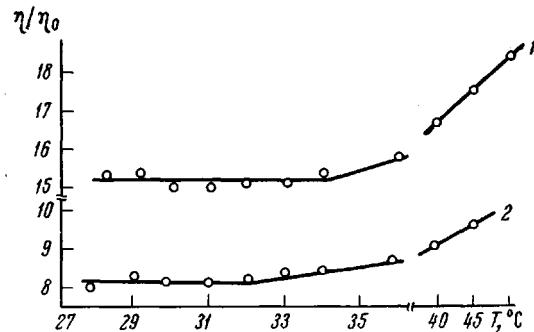


Рис. 4. Зависимость относительной вязкости η / η_0 от температуры для растворов с критической концентрацией c_k полистирола ($M_n = 2,7 \cdot 10^6$, $c_k = 1,3\%$) в циклогексане (1) и ПНМА ($M_w = 5,2 \cdot 10^6$, $c_k = 2,7\%$) в тетралине (2)

$(cH/I_\theta)_{c=0}$ (здесь H — оптическая постоянная растворов; I_θ — избыточная интенсивность рассеяния под углом θ) указывает на значительную полидисперсность исследуемой фракции, удовлетворяющую условию $M_z : M_w : M_n = 3 : 2 : 1$ [6, 8]. В соответствии с этим величина $(\bar{R}^2)^{1/2}$ при вычислении Φ была поправлена на фактор $(3/2)^{1/2}$. Разброс точек на графике рис. 3 связан с тем, что возможная погрешность в 2—3% при определении $(\bar{R}^2)^{1/2}$ может повлечь ошибку до 6—9% при вычислении Φ . Рис. 3 показывает, что Φ меняется в окрестностях θ -точки в хорошем согласии с существующей теорией [10].

Таким образом, параллельное измерение зависимости $[\eta]$ и $(\bar{R}^2)^{1/2}$ от температуры для высокомолекулярной фракции ПНМА в тетралине приводит к заключению, что размеры изолированных глубков (при $c \rightarrow 0$) с повышением температуры возрастают быстрее до достижения θ -точки, чем после нее. Такое поведение изолированных макромолекул существенно отличается от их поведения в растворе с критической концентрацией, проявляющегося в явлении критической опалесценции. Подтверждение указанному отличию можно найти, однако, и вне рамок явления критической опалесценции. Измерение относительной вязкости η / η_0 растворов с критической концентрацией при различных температурах вблизи $T = \theta$ (рис. 4) также обнаруживает постоянство размеров клубков между точкой высаживания и θ -точкой. Причиной возрастания η / η_0 , как известно, может

быть кроме увеличения размеров клубков также усиление их гидродинамического взаимодействия в растворе [6]. Поэтому постоянство η / η_0 (рис. 4) при $T < \theta$ не исключает постоянство $(\bar{R}_k^2)^{1/2}$ в несколько большем интервале температуры $(\Delta T)_0$ по данным критической опалесценции растворов [1–4]. Во всяком случае, из кривых зависимости $(\eta / \eta_0)_{c=c_k} = f(T)$ следует, что размеры клубков при $c = c_k$ постоянны, по крайней мере, в интервале $T_k < T < \theta$.

Нам представляется, что необычный характер температурной зависимости размеров клубков вблизи θ -точки при $c = c_k$ находится в прямой связи с малыми размерами клубков при критической концентрации раствора, а следовательно — со значительной средней плотностью полимерных сегментов (звеньев) внутри клубка. Действительно, как было уже отмечено в статьях [1, 2], чем меньше относительные размеры клубков $(\bar{R}_k^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2}$, тем шире интервал $(\Delta T)_0$, в котором размеры клубков остаются постоянными. При значительном увеличении плотности полимерных сегментов внутри клубка начинают, по-видимому, действовать специфические силы, препятствующие расширению клубка. Усиление взаимодействия полимерных звеньев с молекулами растворителя после прохождения θ -точки в значительной степени ослабляет эти силы, и клубок начинает набухать. Выяснение природы этих специфических сил, стабилизирующих сжатый клубок при $T < \theta$, должно быть предметом последующего изучения.

Выводы

1. Параллельное изучение температурной зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ и размеров клубков $(\bar{R}^2)^{1/2}$ (светорассеяние) для фракции ПНМА в тетралине показывает, что $(\bar{R}^2)^{1/2}$ изолированных клубков ниже θ -точки возрастает быстрее, нежели выше θ -точки.

2. Изучение температурного хода относительной вязкости растворов с критической концентрацией ПНМА в тетралине и ПС в циклогексане подтверждает данные критической опалесценции о постоянстве размеров клубков в некотором температурном интервале вблизи (ниже) θ -точки.

3. Высказано предположение о наличии в сжатых при критических условиях клубках специфических сил взаимодействия между сегментами, стабилизирующих клубок и препятствующих его набуханию до достижения определенной температуры.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
31 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 1045, 1966.
2. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 1051, 1966.
3. P. Debeye, H. Coll, D. Woermann, J. Chem. Phys., 33, 1746, 1960.
4. P. Debeye, B. Chiu, D. Woermann, J. Chem. Phys., 36, 1803, 1962.
5. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. «Наука», 1964.
7. L. Utracki, R. Simha, J. Phys. Chem., 67, 1052, 1963.
8. В. Е. Эскин, Успехи физ. наук, 82, 649, 1964.
9. R. Krigste, G. Schulz, Z. Phys. Chem., 27, 301, 1961.
10. Ю. Е. Эйзнер, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 6, 777, 1964.