

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ МОЛЕКУЛ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

A. B. Геворкян, Е. С. Егиян, Л. Г. Мелконян

Разветвленность полимерных цепей влияет на поведение не только изолированных молекул в растворе, но и на свойства полимеров в блоке. В связи с этим установление количественной зависимости между физическими свойствами макромолекул и их разветвленностью представляет значительный интерес.

Для оценки степени разветвленности наиболее распространен вискозиметрический метод [1—3] (см. также [4]), основанный на предположении справедливости соотношения Флори [5]

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

как для линейных, так и для разветвленных цепей.

Таким образом, разветвленность образца можно характеризовать величиной [6—8]

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

где индексы g и l относятся соответственно к разветвленным и линейным полимерам равного коэффициента полимеризации z .

Однако строгое теоретическое решение гидродинамической задачи разветвленности в полимерной цепочке показывает, что для непротекаемых молекул любой структуры в действительности справедливо соотношение [9]

$$g^{1/2} = [\eta]_g / [\eta]_l = (\bar{R}^2)_g^{1/2} / (\bar{R}^2)_l^{1/2}. \quad (3)$$

Между тем экспериментальные работы, в которых учитывалось бы указанное обстоятельство, до сих пор остаются весьма немногочисленными [10].

Эта работа посвящена количественному изучению разветвленности молекул полихлоропрена на основе соотношения (3).

Экспериментальные данные и их обсуждение

Исходный образец полимера был получен эмульсионной полимеризацией при 40° при высоких глубинах превращения мономера ($\sim 85\%$). Инициатором служил персульфат калия, регулятором — додецилмеркаптан. Полученный таким образом полимер (со средним молекулярным весом $\bar{M}_w = 3 \cdot 10^5$) был расфракционирован двукратным дробным осаждением из 1%-ного бензольного раствора метанолом. Относительную монодисперсность выделенных фракций проверяли турбидиметрическим титрованием [11]. Результаты проверки представлены в таблице, где значения $Q = M_w / M_n$ рассчитаны из кривых молекулярновесового распределения (МВР). Были выделены девять узких фракций, из которых первые три из-за появления геля не исследовали.

Молекулярные веса определяли светорассеянием растворов фракций в четыреххлористом углероде на визуальном круговом нефелометре [12]. Инкремент показателя преломления для данной системы полимер — растворитель оказался равным $dn/dc = 0,104$. При этом поправку на асимметрию светорассеяния не вводили, так как в рассматриваемом интервале молекулярных весов она пренебрежимо мала.

Характеристическую вязкость фракций определяли модифицированным вискосиметром типа Бишофа (см., например, [12]), в 0-растворителе (смесь бензол + метanol, объемное соотношение 4,7 : 1) при 21° [13] с временем истечения растворителя 200 сек., при объеме измерительного шарика $Q = 1$ мл. Влияние градиента скорости потока g на $[\eta]$ не учитывали, так как при данных значениях \bar{M}_w оно весьма незначительно [14].

Использованные растворители и осадитель тщательно очищали и обезвоживали. Значения \bar{M}_w и $[\eta]_0$ изученных фракций представлены в таблице.

На рисунке приведена зависимость характеристической вязкости $[\eta]_0$ от молекулярного веса \bar{M}_w для разветвленного полихлоропрена в θ -растворителе (в двойном логарифмическом масштабе). Для линейного полихлоропрена данные заимствованы из нашей предыдущей работы [15].

Результаты измерений молекулярных характеристик фракций разветвленного полихлоропрена в θ -растворителе

Фракция	Q , из кривых МВР	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$[\eta]_0, \text{dl/g}$	K'	g^H	m	n
IV	1,21	4,44	0,78	0,82	0,875	3,45	633
V	1,04	3,58	0,65	0,59	0,837	5,15	339
VI	—	3,45	0,62	0,33	0,816	6,2	288
VII	1,09	3,08	0,59	0,43	0,823	5,85	273
VIII	—	2,28	0,54	0,60	0,885	3,05	361
IX	1,16	1,31	0,46	0,83	1,0	0	—

Наличие в макромолекулах разветвлений приводит к значительному изменению конформаций полимерных клубков в растворе, т. е. уменьшению размеров макромолекул [6, 7], что графически выражается отклонением экспериментальных точек на кривой $\lg [\eta]_0 = f(\lg \bar{M}_w)$ от линейности.

Обработка экспериментальных данных позволяет написать следующее соотношение для разветвленного полихлоропрена в θ -растворителе:

$$[\eta]_0 = 5,73 \cdot 10^{-3} \bar{M}_w^{0.37}. \quad (4)$$

Для очень сильно разветвленных полимеров в θ -точке теория дает значение показателя в уравнении Марка — Куна — Хаувинка $a = 0,25$ [9].

Степень разветвленности молекул полихлоропрена оценивали по отклонению точек согласно уравнению (3). Оценка таким способом g^H не влечет за собой значительных погрешностей, так как даже при весьма больших значениях функциональности f различие между g^H и $g^{1/2}$, как следует из теоретических соотношений [9], составляет всего лишь 8 %.

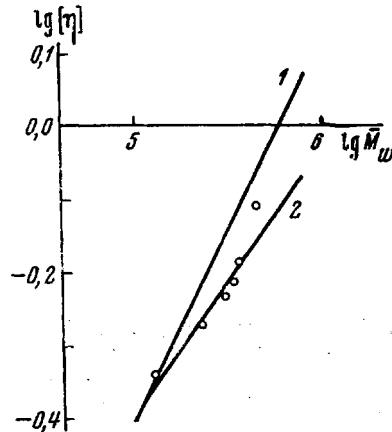
При вычислении числа узлов ветвлений мы исходили из трифункциональной модели разветвления, которая для синтетических полидиенов наиболее вероятна, при учете микроструктуры цепи (см., например, [16]). Рассчитанные указанным выше способом g^H и значения числа узлов ветвлений m на молекулу, вычисленные из соотношения [9]

$$g^H = \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{1/2} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-1/4}, \quad (5)$$

для фракций полихлоропрена приведены в таблице, в которой дано также число мономерных единиц n , входящих в одну ветвь, рассчитанных по формуле

$$n = \bar{M}_w / M_0 (1 + 2m), \quad (6)$$

где M_0 — молекулярный вес мономерного звена.



Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса линейного (1) и разветвленного (2) полихлоропрена в θ -растворителе

Таким образом, полихлоропреновый каучук, полученный при высоких степенях конверсии полимеризации по радикальному механизму, обладает значительной разветвленностью.

Значения коэффициента Хаггинаса (K') [17] для изученных фракций полихлорпрена представлены в таблице. Согласно некоторым литературным данным [18], параметр K' , характеризующий гидродинамическое взаимодействие клубков в растворе, с увеличением разветвленности несколько возрастает. Однако представления о физическом значении K' весьма противоречивы [19, 20], и поэтому попытки извлечь информацию о разветвленности из значений K' , что нередко делается в литературе, недостаточно убедительны. Действительно, картина изменений K' совершенно не согласуется со значительной степенью разветвленности изученных нами образцов полихлорпрена, что еще раз свидетельствует о несостоятельности качественных выводов из параметра K' .

Выводы

1. Исследована разветвленность молекул полихлорпрена на основании измерений характеристической вязкости растворов шести его фракций в θ -растворителе.

2. Установлено соотношение, связывающее характеристическую вязкость полихлорпрена с молекулярным весом:

$$[\eta]_s = 5,73 \cdot 10^{-3} \overline{M}_w^{0,37}.$$

3. Показано, что полихлорпреновый каучук, полученный эмульсионной полимеризацией, при глубоких стадиях превращения имеет значительную степень разветвления. Число узлов ветвлений на макромолекулу n составляет 3—6.

Всесоюзный научно-исследовательский
проектный институт
полимерных продуктов

Поступила в редакцию
16 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D. Thurmond, B. H. Zimm, J. Polymer Sci., 8, 477, 1952.
2. M. Wales, P. Marshall, S. Weissberg, J. Polymer Sci., 10, 229, 1953.
3. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Высокомолек. соед., 2, 1625, 1960; И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., 6, 64, 1964.
4. J. Manson, L. Cragg, J. Polymer Sci., 33, 193, 1958.
5. P. Flory, Principles of the Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
6. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
7. Б. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 78, 1123, 1951.
8. W. H. Stockmayer, M. Fixman, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 334, 1953.
9. B. H. Zimm, R. W. Kilb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
10. И. А. Барановская, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 339, 1965.
11. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН АрмССР, серия химич. н., 18, 333, 1965.
12. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808, 1959.
13. Определение молекулярных весов полимеров, под ред. А. И. Штейнштейна, изд-во «Химия», 1964.
14. А. В. Геворкян, Армянский хим. ж., 19, № 10, 1966.
15. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, Докл. АН АрмССР, 41, 34, 1965.
16. J. Maillard, W. Mocheil, J. Polymer Sci., 13, 254, 1954.
17. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
18. L. H. Cragg, I. A. Manson, J. Polymer Sci., 9, 265, 1952.
19. D. I. Pollock, L. I. Elyash, T. W. De Witt, J. Polymer Sci., 15, 335, 1955.
20. L. H. Cragg, R. H. Sones, J. Polymer Sci., 9, 585, 1952.