

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
ФЛЮКТУАЦИОННЫХ СЕТОК МЕТОДОМ ПРИВЕДЕНИХ
ПЕРЕМЕННЫХ**

Л. Е. Яковенко, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель

По мере повышения концентрации растворов обычных линейных полимеров макромолекулярные клубки все более перепутываются, и в системе возникает пространственная флюктуационная сетка, обусловленная перехлестами цепей, а также единичными или множественными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями [1]. Критические условия образования сетки могут быть зарегистрированы по изменению показателя степени в законе вязкости

$$\eta = K_b Z^a \quad (1)$$

от 1 до 3,4 (здесь Z — степень полимеризации), причем в концентрированных растворах эти критические условия определяются произведением $(Z \cdot \varphi_2)_{\text{кр}}$, где φ_2 — объемная доля полимера. Произведение $(Z \cdot \varphi_2)_{\text{кр}}$ не зависит от φ_2 [2]. Коэффициент пропорциональности K_b , в свою очередь, является функцией концентрации

$$K_b \sim \varphi_2^b, \quad (2)$$

причем b достигает своего предельного значения — пяти — лишь при некоторой критической концентрации, т. е. b при малых φ_2 также является функцией концентрации [3].

Более подробный анализ данных, опубликованных по концентрационному поведению относительно разбавленных растворов полимеров ($\varphi_2 \approx 0,2$) [3], указывает, что не только b , но и a является функцией концентрации, причем в области $(Z \cdot \varphi_2) > (Z \cdot \varphi_2)_{\text{кр}}$ величина a с повышением φ_2 лишь постепенно приближается к 3,4. Отсюда можно заключить, что существует некоторая переходная область концентраций, в которой (при достаточно высоких Z) происходит постепенное развитие сетки: с повышением концентрации все большее число макромолекул вовлекается в сетку.

Анализ концентрационной зависимости вязкости в этой переходной области удобно производить методом приведенных переменных, строя зависимости $\lg \eta$ от сложного аргумента $3,4 \lg Z + 5 \lg \varphi_2$ [3]. Этот метод позволяет зарегистрировать образование «завершенной» флюктуационной сетки по достижении на соответствующих графиках предельного наклона — единицы.

В работе [3] исследования проводили на примере растворов сополимера акрилонитрила и метилметакрилата при степенях полимеризации до 10^3 . Представлялось желательным проверить применимость рассматриваемого метода к другим системам, имеющим более высокие степени полимеризации и еще более разбавленным ($\varphi_2 < 0,2$). В качестве объекта была выбрана система полиметилметакрилат (ПММА) — дихлорэтан (ДХЭ). ПММА получали радикальной полимеризацией в присутствии перекиси бензоила. Для снятия гель-эффекта и получения наиболее вероятного макромолекулярно-весового распределения реакцию проводили в бензольном растворе (1 : 1). Образцы характеризовали вискозиметрически [4]. Измерения ньютоновской вязкости производили на реовискозиметре типа Шведова при скоростях сдвига $10^{-2} - 1 \text{ с}^{-1}$ и температуре 20°.

Результаты измерений для интервала $Z = 2,5 \cdot 10^3 - 8,9 \cdot 10^4$ и $\varphi_2 = 0,01 - 0,05$ представлены на рис. 1, из которого видно, что значение a постепенно увеличивается и достигает 3,4. Анализ данных методом приведенных переменных (рис. 2) позволяет расположить все эксперимен-

тальные точки на одной обобщенной кривой, наклон которой достигает своего предельного значения — единицы (указано пунктиром) при значении аргумента 8,9.

Полученные результаты могут быть интерпретированы в терминах постепенного развития сетчатой структуры в относительно разбавленных растворах полимеров. При значении аргумента выше критического в системе существует сетка, в которую включены все макромолекулы. При мень-

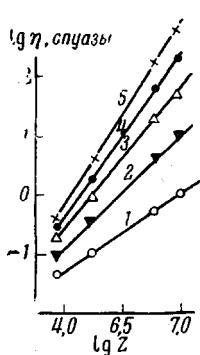


Рис. 1

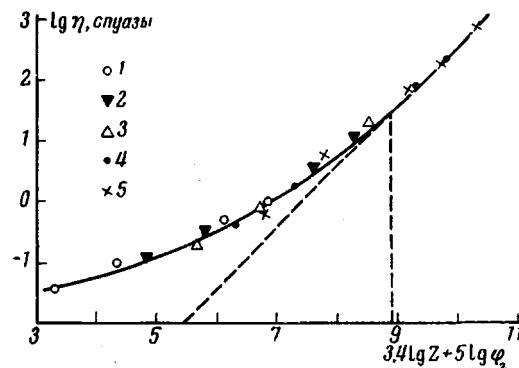


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости вязкости растворов ПММА в ДХЭ от степени полимеризации при 20° и концентрациях полимера:

1 — 0,01 (1); 2 — 0,02 (2); 3 — 0,03 (2,3); 4 — 0,04 (2,8); 5 — 0,05 (3,4) объемных долей. Цифры в скобках — значение аргумента

Рис. 2. Обобщенная кривая зависимости вязкости от степени полимеризации и объемной доли полимера для растворов ПММА в ДХЭ (обозначения см. рис. 1)

ших значениях аргумента, чем критическое, сетка хотя и существует, но включает не все макромолекулы.

Отметим, что функция $(Z\varphi_2)_{kp}$, соответствующая постоянному значению $3,4 \lg Z + 5 \lg \varphi_2 = 8,9$, очень слабо зависит от φ_2 при $\varphi_2 > 0,2$, в то время как при $\varphi_2 < 0,2$ она начинает резко возрастать с φ_2 . Безотносительно к этому можно произвести оценку Z_{kp} для расплава ПММА ($\varphi_2 = 1$). Оно составляет 400, что находится в разумном согласии с данными для других систем, полученными непосредственно на расплавах ($Z_{kp} \approx 300$) [5].

Выводы

1. Изучена зависимость ньютоновской вязкости (η) растворов полиметилметакрилата и дихлорэтана от степени полимеризации ($Z = 2,5 \cdot 10^3 - 8,9 \cdot 10^4$) и объемной доли полимера ($\varphi_2 = 0,01 - 0,05$) при 20°.

2. Методом приведенных переменных в координатах $\lg \eta - (3,4 \lg Z + 5 \lg \varphi_2)$ показано, что критические условия образования флюктуационной сетки, включающей весь ансамбль макромолекул, достигаются при значениях аргумента 8,9. При меньших значениях аргумента в сетку включаются не все макромолекулы, что приводит к уменьшению показателей степени в законе вязкости $\eta \sim Z^a \varphi_2^b$ по сравнению с предельными значениями $a = 3,4$ и $b = 5$.

3. Оцененное значение $Z_{kp} = 400$ для расплава (методом экстраполяции) находится в согласии с данными для других систем (300).

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bueche, J. Chem. Phys., 20, 1959, 1952; 25, 599, 1956; 70, 748, 1959; J. Polymer Sci., 45, 267, 1960; J. Appl. Phys., 24, 423, 1953.
2. G. Berry, J. Phys. Chem., 70, 1194, 1966.
3. S. N. Chinai, W. C. Schneider, J. Polymer Sci., A3, 1359, 1965.
4. В. Н. Цвеков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1965, стр. 148.
5. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1057, 1954.

УДК 678.01.53:678.76

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ОЛИГОМЕРОВ ИЗОПРЕНА

M. T. Брык, A. C. Шевляков, O. B. Крезуб

Разделение органических соединений методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) получило в последнее время широкое распространение благодаря удобству, простоте, большой скорости анализа и возможности разделения очень малых количеств вещества.

Почти все работы, выполненные с применением метода ТСХ, относятся к разделению сравнительно низкомолекулярных органических соединений и только лишь за последние три года появилось несколько работ, посвященных ТСХ олигомеров капролактама [1], полиоксигликолов [2] и полиэтиленгликолов [3].

Целью нашей работы было определение оптимальных условий разделения олигомеров изопрена методом ТСХ и исследование их молекулярного состава.

Исследованы образцы новых олигомеров изопрена [4] со средним молекулярным весом (\bar{M}_n) 1780, полученные на опытной установке методом радикальной олитомеризации изопрена в растворе.

Для разделения олигомеров применяли метод восходящей хроматографии в неакрепленном тонком слое, придерживаясь в основном методики, описанной в [5].

Сорбент — окись алюминия «для хроматографии» — отмывали до нейтральной реакции дистиллированной водой, сушили 4 часа при 120—130°, а затем прокаливали 6 час. при 350—400°. Активность сорбента определяли методом ТСХ стандартных красителей [6].

Сорбент определенной активности наносили слоем 1 мм на стеклянную пластину 18 × 24 см. На расстоянии 20 мм от края пластины наносили на стартовую линию 2%-ный раствор олигомера в бензole отдельными каплями при аналитическом разделении и сплошной линией в случае препаративного разделения. Длина пробега растворителя на пластине 170 мм. Олигомер проявляется в парах иода в виде темно-коричневых пятен на светло-желтом фоне.

Наиболее четкое разделение олигомеров изопрена методом ТСХ происходит при использовании окиси алюминия V активности по Брокману [7] (17% H₂O), а в качестве элюента — смеси бензола с ацетоном в объемном отношении 71,43 : 28,57.

При разделении олигомеров изопрена выявлено, что они являются полидисперсными. На хроматограмме четко проявляются три пятна со значительно отличающимися константами R_f (рис. 1 и таблица). Как вид-

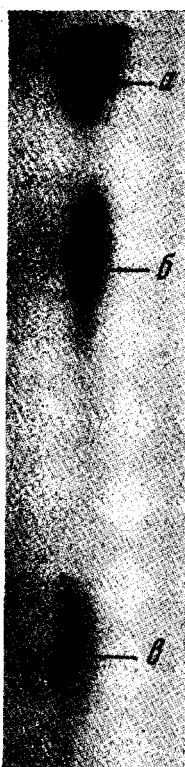


Рис. 1. Хроматограмма олигомера изопрена:
a — 1-я; b — 2-я и c —
3-я фракции