

СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИ- α -ОЛЕФИНОВ

Л. Ф. Шалаева

В настоящее время имеется очень мало данных о структуре макромолекул поли- α -олефинов *n*-алкильного ряда. Целью настоящей работы являлось исследование структуры макромолекул поли- α -олефинов с различной длиной боковых привесков в цепи: полипентена-1, полигептена-1, полиоктена-1, полинонена-1.

Экспериментальная часть

Полимеры были получены на катализаторе $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$, очищены переосаждением из растворов в бензоле. Средневесовые молекулярные веса и характеристические вязкости образцов в тетралине при 25° равны соответственно: полипентен-1 — 235 000, 0,5; полигептен-1 — 217 000, 0,5; полиоктен-1 — 214 000, 0,5; полинонен-1 — 204 000, 0,63.

Образцы полимеров были расфракционированы в смеси бензол — этанол на 10—15 фракций методом дробного растворения. Полученные фракции исследовали методом светорассеяния и вискозиметрии в тетралине при 25°. Вязкость растворов измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде. Поправками на кинетическую энергию можно было пренебречь. Рассеяние света растворов полимеров измеряли на визуальном приборе с длиной волны падающего света 5460 Å. В качестве эталона рассеяния использовали бензол, приведенную интенсивность рассеяния которого принимали равной $16,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Кроме измерений интенсивности рассеянного света, проводили измерения деполяризации рассеянного света. Деполяризацию избыточного рассеяния определяли как

$$\Delta_u = \frac{H_u - H_u^0}{V_u - V_u^0}; \quad \Delta_v = \frac{H_v - H_v^0}{V_v - V_v^0},$$

где H и V — интенсивности горизонтальной и вертикальной компоненты рассеянного света для естественного (u) и вертикально (v) поляризованного падающего света. Знак 0 относится к растворителю. Измеренные величины Δ_u и Δ_v экстраполировали на нулевую концентрацию. В большинстве случаев Δ_u и Δ_v не зависели от концентрации или обнаруживали небольшое уменьшение с уменьшением концентрации. Измерения рассеяния света проводили под углом 90°, так как молекулярные веса всех фракций, за исключением одной фракции полипентена-1 и полинонена-1, были ниже 500 000.

Инкремент показателя преломления $\partial n / \partial c$ определяли на рефрактометре ИРФ-23 для растворов концентраций 0,2—6,0%. В этом интервале концентраций зависимость показателя преломления раствора от концентрации линейна (рис. 1). Концентрация 6% соответствовала максимальной концентрации растворов низкомолекулярных фракций, измеряемых по светорассеянию. Для всех четырех исследованных полимеров инкремент показателя преломления одинаков и равен 0,075.

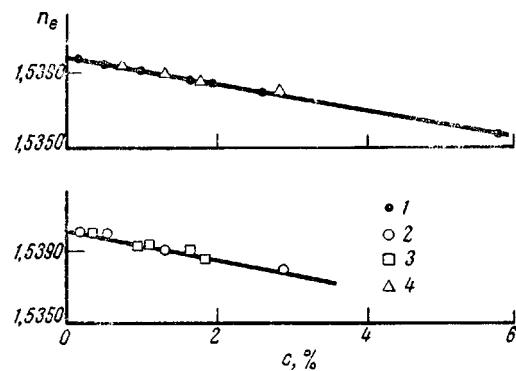


Рис. 1. Зависимость показателя преломления n_e растворов от концентрации:

1 — полипентен-1; 2 — полигептен-1; 3 — полиоктен-1; 4 — полинонен-1.

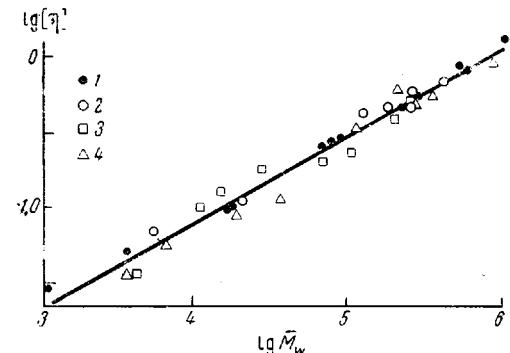


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса. Обозначения см. рис. 1

Обсуждение результатов

В таблице приведены характеристические вязкости $[\eta]$, средневесовые молекулярные веса \bar{M}_w , вторые вириальные коэффициенты A_2 и степени деполяризации $(\Delta_u)_{c \rightarrow 0}$, $(\Delta_v)_{c \rightarrow 0}$ исследованных фракций четырех полимеров.

Как видно, степень деполяризации Δ_u низкомолекулярных фракций довольно велика (0,1—0,3). При определении молекулярного веса низкомолекулярных фракций вводили поправку: $\frac{6 + 6 \Delta u}{6 - 7 \Delta u}$ во всех случаях, где Δ_u больше 0,06.

В таблице приведены значения \bar{M}_w , исправленные на деполяризацию.

Характеристика фракций поли- α -олефинов

$[\eta] \cdot 100 \text{ см}^3/\text{г}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$A_2 \cdot 10^4, \text{ см}^2 \cdot \text{моль}/\text{с}^2$	Δ_u	Δ_v	$[\eta] \cdot 100 \text{ см}^3/\text{г}$	$\bar{M}_w \cdot 10^3$	$A_2 \cdot 10^4, \text{ см}^2 \cdot \text{моль}/\text{с}^2$	Δ_u	Δ_v
Полипентен-1									
0,028	1,06	0	0,27	--	0,035	4,0	0	0,21	--
0,050	3,46	0	0,24	0,05	0,10	11,0	0	0,14	0,08
0,097	15,5	0	0,08	0,03	0,13	14,4	0	0,10	--
0,10	16,8	0	0,14	0,07	0,19	27,6	0	0,10	0,02
0,26	65,9	4,8	0,06	0,05	0,21	68,2	2,2	0,04	0,04
0,28	75,5	2,9	0,05	--	0,24	104	2,2	--	0,04
0,29	85,0	1,0	0,06	0,05	0,41	204	--	0,04	0,04
0,48	217	1,7	0,07	0,05	0,54	255	0,5	--	0,04
0,52	255	--	0,06	0,03					
0,58	272	--	0,05	0,02					
0,88	600	--	--	--					
0,99	510	0,6	--	--					
1,44	1020	0,4	--	--					
Полиоктена-1									
0,028	1,06	0	0,27	--	0,035	4,0	0	0,21	--
0,050	3,46	0	0,24	0,05	0,10	11,0	0	0,14	0,08
0,097	15,5	0	0,08	0,03	0,13	14,4	0	0,10	--
0,10	16,8	0	0,14	0,07	0,19	27,6	0	0,10	0,02
0,26	65,9	4,8	0,06	0,05	0,21	68,2	2,2	0,04	0,04
0,28	75,5	2,9	0,05	--	0,24	104	2,2	--	0,04
0,29	85,0	1,0	0,06	0,05	0,41	204	--	0,04	0,04
0,48	217	1,7	0,07	0,05	0,54	255	0,5	--	0,04
0,52	255	--	0,06	0,03					
0,58	272	--	0,05	0,02					
0,88	600	--	--	--					
0,99	510	0,6	--	--					
1,44	1020	0,4	--	--					
Полигептена-1									
0,067	5,16	0	0,19	0,08	0,037	3,5	0	0,19	0,10
0,11	19,3	0	0,08	--	0,056	6,0	0	0,12	0,05
0,45	124	2,0	0,03	--	0,09	18,3	0	0,12	0,06
0,48	180	0,8	0,04	0,03	0,11	37	0	0,04	0,04
0,50	255	1,25	--	--	0,33	113	1,5	0,03	0,03
0,60	255	1,25	0,05	0,04	0,56	350	--	--	
0,70	407	1,0	--	--	0,63	204	1,3	0,04	0,03
					0,95	850	0,3		
Полинонена-1									
0,067	5,16	0	0,19	0,08	0,037	3,5	0	0,19	0,10
0,11	19,3	0	0,08	--	0,056	6,0	0	0,12	0,05
0,45	124	2,0	0,03	--	0,09	18,3	0	0,12	0,06
0,48	180	0,8	0,04	0,03	0,11	37	0	0,04	0,04
0,50	255	1,25	--	--	0,33	113	1,5	0,03	0,03
0,60	255	1,25	0,05	0,04	0,56	350	--	--	
0,70	407	1,0	--	--	0,63	204	1,3	0,04	0,03
					0,95	850	0,3		

Из таблицы видно, что степень деполяризации в пределах экспериментальных ошибок не зависит от длины бокового привеска. В области молекулярных весов ниже 30 000 степень деполяризации сильно зависит от молекулярного веса, тогда как в области выше 30 000 она практически постоянна и равна в среднем $\Delta_u = 0,05$, $\Delta_v = 0,03$. Изменение степени деполяризации в области ниже 30 000 связано, по-видимому, с изменением собственной анизотропии и асимметрии формы клубка макромолекулы при изменении молекулярного веса. На рис. 2 приведена зависимость $[\eta]$ от \bar{M}_w в логарифмическом масштабе. В пределах экспериментальных ошибок эта зависимость совпадает для всех исследованных полимеров. Уравнение Куна — Марка — Хаувинка, полученное по методу наименьших квадратов, имеет вид:

$$[\eta] = 3,58 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,59}.$$

Тетралин, таким образом, занимает промежуточное положение между хорошим растворителем циклогексаном и плохим растворителем фенетолом (θ -растворитель) [1].

Вторые вириальные коэффициенты A_2 в области молекулярных весов ниже 30 000 равны нулю, что свидетельствует об отсутствии набухания макромолекул в этой области молекулярных весов в данном растворителе. В области выше 30 000 зависимость второго вириального коэффициента от молекулярного веса $A_2 \sim M^{-0.76}$ (рис. 3). Параметр 0,76 получен по

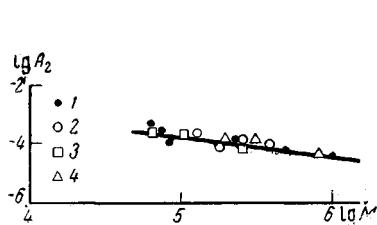


Рис. 3. Зависимость второго вириального коэффициента от молекулярного веса. Обозначения см. рис. 1

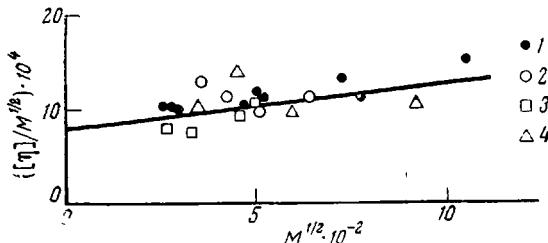


Рис. 4. Зависимость $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ по Штокмайеру и Фиксману. Обозначения см. рис. 1

методу наименьших квадратов. Изменение A_2 с молекулярным весом довольно значительное, не предусматриваемое современными теориями второго вириального коэффициента.

Нами проведена оценка гибкости макромолекул исследованных полимеров в области 70 000—1 000 000 по методу Штокмайера и Фиксмана [2]. На рис. 4 приведена зависимость $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$. Прямая проведена через экспериментальные точки по методу наименьших квадратов. При $M^{1/2} = 0$ получили $8 \cdot 10^{-4}$, что с теоретическим коэффициентом $\Phi = 2,87 \cdot 10^{21}$ г/моль дает величину гибкости $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} = 653 \cdot 10^{-11}$ (\bar{h}_0^2 — среднеквадратичное расстояние между концами невозмущенной цепи). Полученная величина совпадает с гибкостью, экспериментально определенной в θ -растворителе для полиоктена-1 [1], и означает, что гибкость цепей исследованных полимеров выше гибкости цепей полистирола и других винильных полимеров.

Выводы

1. Получено единое численное выражение констант уравнения Куна — Марка — Хаувинка для всех четырех исследованных полимеров: полипентена-1, полигептена-1, полиоктена-1, полинонена-1.

2. Длина бокового привеска в 3—7 углеродных атомов не влияет заметным образом на величину степени деполяризации.

3. Гибкость цепей макромолекул исследованных полимеров превышает гибкость цепей винильных полимеров.

Государственный научно-исследовательский
институт полимеризационных
пластических масс

Поступила в редакцию
19 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Kinsinger, L. E. Ballard, *J. Polymer Sci.*, A3, 3963, 1965.
2. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, C1, 137, 1963.