

УДК 539.2:678.674

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА
И РАЗМЕРА МОЛЕКУЛ ПОЛИДИОКСОЛАНА

Н. А. Правикова, Е. Б. Берман, Е. Б. Людвиг,
А. Г. Дастан

Процесс полимеризации 1,3-диоксолана в присутствии триалкилоксаниевых солей, как было показано ранее [1], описывается кинетической схемой, полностью аналогичной кинетической схеме при полимеризации тетрагидрофурана. Различие между этими двумя мономерами, обусловленное различием эфирной и ацетатной группировок, проявляется в различной природе активных центров — циклический оксониевый ион в случае тетрагидрофурана $\sim \overset{+}{O} \text{---} \square \text{---} X^-$ и пространственный оксониевый ион в случае 1,3-диоксолана $\sim O \text{---} \underset{\text{---} O \text{---}}{\text{CH}_2} \text{---} O$ [2]. При рассмотрении механизма процесса, однако, следует учитывать и еще одно очень существенное различие между двумя рассматриваемыми системами, а именно: основность мономерной молекулы в случае тетрагидрофурана значительно выше, а в случае 1,3-диоксолана ниже основности соответствующей полимерной цепи. Это должно приводить к тому, что процессы передачи цепи на полимер, связанные с конкуренцией между молекулами мономера и мономерными звенями в полимере, в первом случае должны быть представлены заметным образом лишь в конце процесса, когда мономер исчерпан, а во втором случае уже на его ранних стадиях.

Наличие процесса передачи цепи на полимер, как было показано в теоретическом исследовании [3], может иметь своим следствием образование циклических полимерных молекул и расширение молекулярно-весового распределения. Цель настоящего исследования — изучение молекулярных весов, полидисперсности и размера молекул полидиоксолана, полученного при полимеризации 1,3-диоксолана в хлористом этиле с катализатором $(C_2H_5)_3OSbCl_6$.

Экспериментальная часть

Молекулярные веса и полидисперсность исследуемых полимеров определяли при измерении углового светорассеяния их растворов — на фотогениодиффузометре фирмы Sofica под углами от 30 до 150° со светом, длина волны которого составляла 5460 Å. Инкремент показателя преломления (dn/dc) для растворов полидиоксолана определяли на дифференциальном рефрактометре. Выбор подходящего растворителя для измерений светорассеяния растворов этого полимера был ограничен из-за низких значений dn/dc в ряде растворителей.

Ниже приведены значения dn/dc для растворов полидиоксолана в некоторых растворителях.

Растворитель	о-дихлорбензол	хлорбензол	диоксан	дихлорэтан
n_D^{20}	1,5515	1,5248	1,4224	1,4448
dn/dc	0,075	0,051	0,050	0,020

Исходя из этих значений наиболее подходящим растворителем для измерения светорассеяния растворов полидиоксолана является о-дихлорбензол, но в нем не все исследуемые полимеры растворяются полностью, поэтому в качестве основного растворителя использовали хлорбензол. Растворители очищали перегонкой в вакууме с последующим фильтрованием через стеклянный фильтр 5. Растворы полимера для

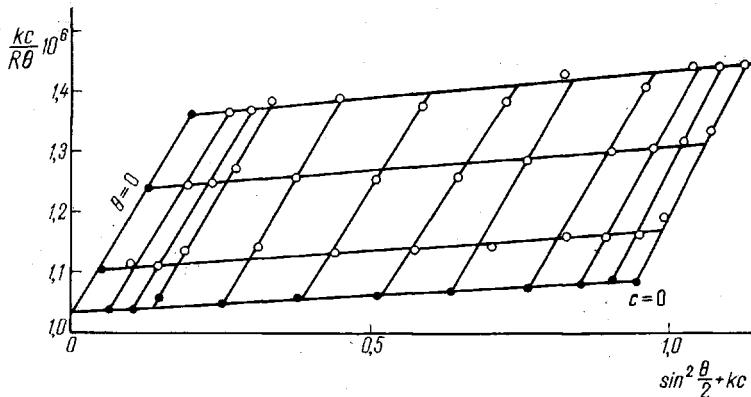


Рис. 1. Диаграмма Зимма для фракции с $M_w = 10 \cdot 10^5$

измерений светорассеяния обесцвечивали пропусканием их через стеклянный фильтр 3 при давлении азотом, после чего их центрифугировали в течение 1 часа в поле ускорения 20 000 g при 16 000 об/мин. При измерении вязкости растворов использовали вискозиметр с висячим уровнем [4]. Время истечения растворителя в среднем составляло 100 сек. Все измерения проводили при 25°.

Результаты и их обсуждение

Зависимость между характеристической вязкостью и молекулярным весом полидиоксолана.

Для изучения зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярного веса были взяты образцы полидиоксолана с $[\eta]$ от 0,4 до 1,6 в хлорбензоле при 25°. Значения средневесового молекулярного веса (\bar{M}_w) находили на основании результатов при измерении светорассеяния растворов полимера по диаграмме Зимма [5] (рис. 1). На рис. 2 представлена логарифмическая зависимость $[\eta]$ полидиоксолана от его молекулярного веса при 25° в хлорбензоле. Для вывода этой зависимости в основном использовали нефракционированные полимеры. Эта зависимость выражается прямой линией, описываемой уравнением:

$$[\eta] = 2,0 \cdot 10^{-3} \bar{M}_w^{0,6} \quad (1)$$

В области, где $[\eta] < 0,6$, наблюдается отклонение от прямой зависи-

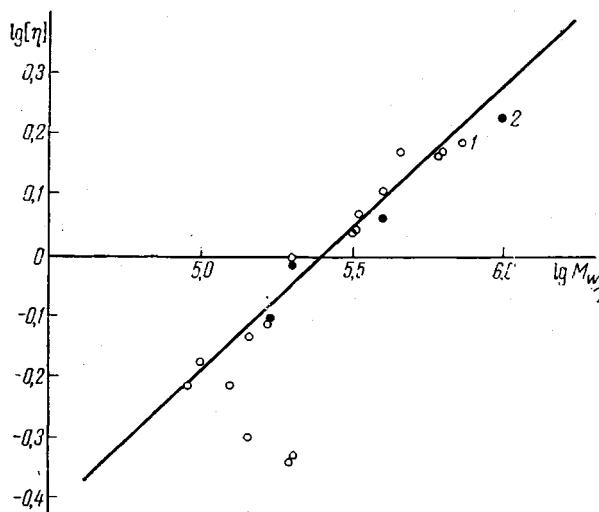


Рис. 2. Логарифмическая зависимость молекулярного веса от характеристической вязкости для полидиоксолана в хлорбензоле при 25°:

1 — нефракционированный полимер; 2 — фракции

ности. Молекулярный вес, найденный методом светорассеяния, выше, чем следовало ожидать, согласно зависимости (1).

Полидисперсность и среднеквадратичный радиус инерции. Загиб кривой на рис. 2 в области $[\eta] < 0,6$, а также тот факт, что полидиоксоланы с $[\eta]$, подчиняющиеся уравнению (1), имеют молекулярные веса более низкие, чем рассчитанные теоретически для «живущих» полимеров (мол. вес = $\Delta M / c$) [1], приводят к предположе-

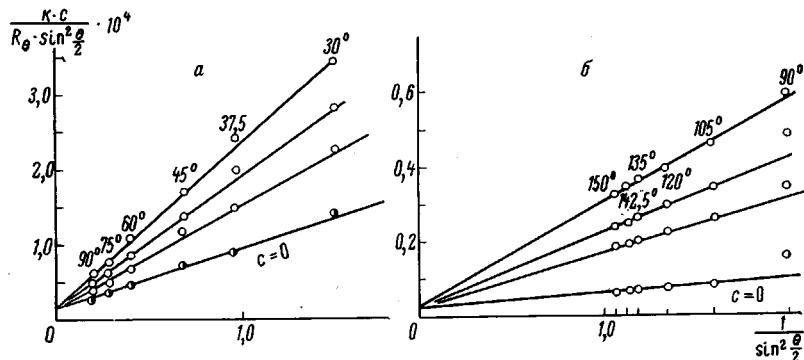


Рис. 3. Раздельное экстраполирование углов при измерении светорассеяния раствора полидиоксолана. Определение M_w — малые (а) и M_n — большие углы (б)

нию о том, что молекулярные веса этих полимеров и их строение регулируются какими-то дополнительными процессами, по-видимому, процессами передачи цепи на полимер с разрывом. Расчетным путем было показано [3], что возможным следствием такой передачи цепи — должно явиться образование циклических макромолекул и расширение молекулярновесового распределения. Поэтому представлялось интересным исследовать полидисперсность полидиоксолана и его среднеквадратичный радиус инерции. Согласно теоретическим представлениям [6], среднеквадратичный

Результаты исследования полидисперсности и размера молекул полидиоксолана, полученного в разных условиях

Условия полимеризации		$[\eta]^{25^\circ}$, дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3} *$		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$(R_z^2)^{1/2}$, Å
концентрация, моль/л	продолжи- тельность реакции, мин.		хлорбен- зол	1			
моно- мер	катализа- тор 10^{-3}						
2	1,14	Равновесная	0,68	100	96	20	4,7
4	1,14	»	0,60	91	91	22	4,1
5	1,14	»	0,73	150	160	40	4,0
6	1,14	»	0,95	200	190	50	4,0
7	1,14	»	1,10	320	330	74	4,3
3	0,57	»	0,50	150	150	25	6,0
9	0,57	»	1,50	420	450	100	4,5
6	1,14	70	0,32 **	200	175	20	8,8
6	1,14	110	0,40 **	200	200	40	5,0
6	1,14	300	0,60	125	125	25	5,0
6	1,14	1500	0,79	170	175	50	3,5

* 1 — расчет \bar{M}_w по диаграмме Зимма, 2 — расчет \bar{M}_w и \bar{M}_n по раздельному построению угловых значений.

** \bar{M}_w и $[\eta]$ измерены в о-дихлорбензole.

радиус инерции $(R_z^2)^{1/2}$ кольцеобразной молекулы вдвое меньше, чем у линейной молекулы той же степени полимеризации. В случае присутствия как линейных, так и циклических молекул величина среднеквадратичного радиуса инерции определяется в основном содержанием линейных молекул — наличие колец вносит малый вклад в это значение. Строгая количественная оценка циклических макромолекул этим путем возможна лишь в том случае, если есть возможность сравнивать наблюдаемый среднеквадратичный радиус инерции с таковым для заведомо линейных молекул. Не располагая образцами полимеров с заведомо линейными молекулами, о наличии циклов можно судить лишь при сопоставлении экспериментальных данных с теоретическими.

Полидисперсность полидиоксолана определяли по значению отношения M_w / M_n , найденного по результатам измерения светорассеяния их растворов. Для нахождения \bar{M}_n использовали метод раздельного графического построения углового светорассеяния [7].

На рис. 3 это построение сделано для малых и больших углов. Значения $1 / \bar{M}_w$ и $1/2 \bar{M}_n$ определяли как тангенс угла наклона прямой линии при $c = 0$ (где c — концентрация раствора).

Среднеквадратичные радиусы инерции молекул $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ (Å) вычисляли на основании полученных значений характеристической вязкости $[\eta]$ и молекулярного веса \bar{M}_w по формуле Флори:

$$(R_z^2)^{1/2} = \frac{[\eta] \cdot M_w}{\Phi \cdot 6^{3/2}}, \quad (2)$$

где Φ — константа Флори, взятая для идеального растворителя, равная $2,8 \cdot 10^{21}$ см.

В таблице представлены некоторые результаты определения полидисперсности и среднеквадратичного радиуса инерции в образцах полидиоксолана, полученных при изменении исходных концентраций мономера и продолжительности реакции. Как видно из таблицы, полимеры характеризуются сравнительно высокой полидисперсностью. Наблюдаемые изменения значений \bar{M}_w / \bar{M}_n и $(R_z^2)^{1/2}$ не могут быть пока однозначно интерпретированы. Возможно, что существенную роль здесь играет скорость установления равновесного состояния.

На рис. 4 в логарифмических координатах показана зависимость среднеквадратичного радиуса инерции от средневесового молекулярного веса. Как видно из рисунка, $\lg (R_z^2)^{1/2}$ для образцов полидиоксолана с $[\eta] < 0,6$ имеют значения более низкие, чем соответствующие линейной зависимости $\lg (R_z^2)^{1/2}$ от $\lg \bar{M}_w$, наблюдаемые для образцов полимеров с высоким значением характеристической вязкости. Эти данные свидетельствуют о том, что образцы полидиоксолана с $[\eta] < 0,6$ содержат циклические молекулы в достаточно больших количествах.

Таким образом, совокупность различных данных, а именно: пониженные характеристические вязкости, высокая полидисперсность и пониженные значения среднеквадратичных радиусов инерции для полидиоксолана, выделенного на небольших степенях превращения, свидетельствуют о том, что в определенных условиях в системе в достаточно больших количествах образуются циклические макромолекулы. Зависимость количества этих макромолекул от различных факторов является результатом дальнейшего исследования.

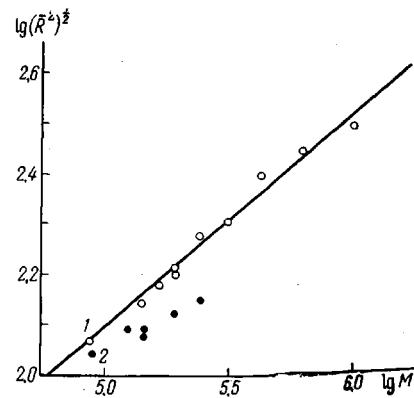


Рис. 4. Изменение среднеквадратичного радиуса инерции с изменением молекулярного веса полидиоксолана:
1 — $[\eta] > 0,6$; 2 — $[\eta] < 0,6$

Выводы

1. Получена зависимость между значением характеристической вязкости в интервале от 0,6 до 1,6 и молекулярным весом для нефракционированных полидиоксоланов в хлорбензоле при 25°.

2. На основании полученных значений $[\eta]$, \bar{M}_w и \bar{M}_n рассчитаны среднеквадратичные радиусы инерции $(R_z^2)^{1/2}$ и полидисперсность полидиоксоланов, полученных в разных условиях.

3. Исследуемые полидиоксоланы с характеристической вязкостью $[\eta] < 0,6$ отклоняются от выведенной зависимости $[\eta] = 2,0 \cdot 10^{-3} \bar{M}_w^{0,5}$, имеют большую полидисперсность и более низкое значение $(R_z^2)^{1/2}$.

4. Полученные данные свидетельствуют о наличии циклических макромолекул в исследуемых полимерах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
10 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А11, 200, 1969.
2. Е. Б. Людвиг, Е. Л. Берман, З. Н. Нысенко, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 186, 1122, 1969.
3. А. А. Берлин, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б9, 61, 1967.
4. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Июмиников, Определение молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Наука», 1959.
5. В. Н. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1093, 1948.
6. В. Н. Zimm, N. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
7. Jen. T. Si. Jang, J. Polymer Sci., 26, 305, 1957.

MOLECULAR WEIGHT AND MOLECULAR DIMENSIONS OF POLYDIOXOLANE

N. A. Pravikova, E. B. Berman, E. B. Ludvig,
A. G. Davtyan

Summary

Molecular weights, polydispersity and inertia radius of polydioxolane prepared at different conditions in ethyl chloride medium and with catalyst $(C_2H_5)_3O^+$ have been measured. Dependence of molecular weight on intrinsic viscosity in the range 0.6–1.6 has been obtained for unfractionated polydioxolanes in chlorobenzene at 25°C. On the basis of the results existence of the cyclic molecules in the studied polymers has been shown.