

УДК 541.64:678(672+673):539.199

СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ СТАТИСТИЧЕСКОГО
СОПОЛИМЕРА ХЛОРОПРЕНА С ДИХЛОРБУТАДИЕНОМ
В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

A. B. Геворкян, E. C. Егиян, H. Г. Оганесян,
P. B. Багдасарян

В работе [1] были рассмотрены конформационные свойства макромолекул сополимера хлоропрена с изопреном в растворах на основании результатов измерения характеристической вязкости растворов фракций вдали от θ -точки. Исследования непосредственно в θ -состоянии позволяют получить более точные сведения о специфических особенностях гидродинамического поведения макромолекул сополимеров в разбавленных растворах.

С этой целью и предпринята данная работа, где приводятся результаты исследования светорассеяния и вязкости растворов фракций статистического сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном (СПХДХБ).

Экспериментальные результаты и обсуждение

Исходный образец сополимера, известный как технически ценный эластомер под названием наирит НГ, был получен методом эмульсионной полимеризации при 20°. Инициатором служил персульфат калия, регулятором длины молекулярной цепочки — третичный додецилмеркаптан.

В случае эмульсионной сополимеризации хлоропрена с дихлорбутадиеном произведение относительных активностей сомономеров, определяющее структуру цепи, неизначительно отличается от единицы [2], что дает основание предполагать, что образующаяся макромолекула является статистическим сополимером [3].

Состав сополимера ($X_A = 0,6$) определялся элементарным химическим анализом (этот результат подтверждается также данными ИК-спектроскопии и рефрактометрии). Сополимер очищали многократной экстракцией парами ацетона и переосаждением из бензольного раствора метанолом. Очищенный таким образом сополимер ($M_w = 4,36 \cdot 10^5$) был расфракционирован дробным осаждением на 15 фракций из 1%-ного бензольного раствора метанолом при 20°.

Из-за значительного содержания геля первые четыре фракции не были использованы.

Молекулярные веса фракций определялись на основании результатов измерений интенсивности светорассеяния в тетрахлорметане.

Характеристическую вязкость растворов определяли в модифицированном вискозиметре типа Уббелоде (с висячим уровнем) со временем истечения для CCl_4 , $t \sim 100$ сек. Поправку на кинетическую энергию, а также градиентную зависимость не вводили [4].

Очистку и приготовление растворов для измерения проводили согласно описанному ранее методу [5].

Близкие значения инкремента показателя преломления сополимера и соответствующих гомополимеров в CCl_4 ($v_{AB} = 0,102$, $v_A = 0,104$ и $v_B = 0,100$) дают основание предполагать, что ошибки, связанные с композиционной неоднородностью неизначительны [6].

Результаты фракционирования [7], а также определения содержания звеньев в цепи для ряда фракций свидетельствуют о нечувствительности выбранной нами системы растворителя — осадитель к составу сополимера [8].

Измерения характеристической вязкости растворов фракций СПХДХБ проводили в тетрахлорметане (при 20°) и θ -растворителе. Значение θ -температуры (бензол + метанол — 4,7 : 1 по объему, 38,5°) определяли на основании зависимости критиче-

ской температуры полного смешения полимера с растворителем (T_k) от молекулярного веса [9]

$$T_k = \theta \left(1 - \frac{b}{M^{\eta}} \right) \quad (1)$$

Молекулярные характеристики СПХДХБ, полученные на основании измерения светорассеяния и вязкости растворов фракций, представлены в таблице.

Результаты измерений светорассеяния и вязкости растворов фракций СПХДХБ в растворах

Фракция, №	$\bar{M}_w \cdot 10^6$	[η], д.л/г		$(\bar{h}^2)_0^{1/2}$, Å	$(\bar{h}^2)_f^{1/2}$, Å	$\sigma = \frac{(\bar{h}^2)_0^{1/2}}{(\bar{h}^2)_f^{1/2}}$
		CCl ₄	θ-растворителе			
V	6,25	1,75	0,80	559	451	1,24
VI	5,27	1,50	0,70	510	418	1,22
VII	4,55	1,30	0,61	460	384	1,20
VIII	2,50	0,90	0,49	353	291	1,21
IX	2,20	0,83	0,43	322	267	1,20
X	1,82	0,63	0,41	297	244	1,22
XI	1,23	0,52	0,38	254	204	1,24
XII *	0,89	0,40	0,24	196	169	1,16
XIII	0,76	0,35	0,21	177	155	1,32
XIV	0,48	0,24	0,19	147	125	1,18
XV	0,29	--	0,18	123	96	1,28

* Начиная с фракций XII, молекулярные веса были определены согласно установленным нами соотношениям (2) и (3).

На рис. 1 приведена зависимость (в двойном логарифмическом масштабе) характеристической вязкости растворов фракций [η] СПХДХБ от молекулярного веса \bar{M}_w , которая описывается уравнениями

$$[\eta] = 0,6 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,77} \text{ (в тетрахлорметане)} \quad (2)$$

$$[\eta]_0 = 10,6 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,50} \text{ (в } \theta\text{-растворителе)} \quad (3)$$

Уравнение (3) свидетельствует, что для СПХДХБ в θ -состоянии сохраняется гауссовская структура молекулярных клубков, свойственная макромолекулам гомополимеров в растворах.

«Невозмущенные размеры» макромолекул СПХДХБ были оценены на основе известного соотношения Флори [9]

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M} \quad (4)$$

Значение Φ_0 принималось равным $2,86 \cdot 10^{21} \text{ моль}^{-1}$ [10]. Значение K_θ (или скелетные размеры, так как $K_0 = \Phi_0 \left(\frac{h_0^2}{M} \right)^{1/2}$) было оценено также

методом экстраполяции от неидеальных растворителей, предложенных для растворов гомополимеров [11] (рис. 2, кривая а).

$$[\eta] \cdot M^{-1/2} = K_\theta + 0,51 \Phi_0 B M^{1/2} \quad (5)$$

Как видно из рис. 2, величина K_θ ($1,0 \cdot 10^{-3}$) для СПХДХБ хорошо согласуется с экспериментально определенным его значением непосредственно в θ -точке. Иллюстрацией характеристики эксперимента в θ -точке может служить также сохранение условия $B = 0$ термодинамического параметра межмолекулярного взаимодействия полимер — растворитель в «невозмущенном» состоянии (рис. 2, кривая б).

Теоретическое значение размеров макромолекул $(\bar{h}^2)_f^{1/2}$ соответствующей модели свободного вращения рассчитывали по формуле [12]

$$(\bar{h}^2)_f^{1/2} = 5,76 \sqrt{Z} \text{ \AA} \quad (6)$$

При этом мы исходили из предположения, что в результате образования полимерных молекул по радикальному механизму при обычных температурах полимеризации преобладает в основном 1,4-транс-конфигурация макромолекуларных цепей [13]. Результаты этих вычислений, а также соотноше-

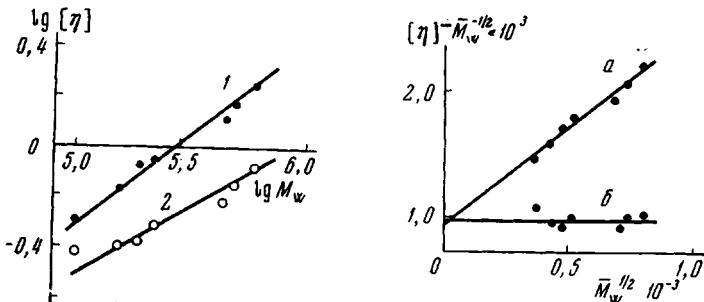


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ для растворов фракций СПХДХБ в тетрахлорметане (1) и θ -растворителе (2)

Рис. 2. Зависимость $[\eta] \cdot \bar{M}_w^{-1/2} \cdot 10^3$ от $\bar{M}_w^{-1/2}$ для фракций СПХДХБ в тетрахлорметане (а) и θ -растворителе (б)

ния $\sigma = \frac{(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}}{(\bar{h}^2)_f^{1/2}}$ представлены в таблице. Несколько заниженное значение σ по сравнению с гомополимерами диенового ряда и молекул ПХ можно приписать тому, что невозмущенные размеры молекул СПХДХБ были получены на основании гидродинамических свойств (в данном случае характеристической вязкости растворов фракций).

Известно, что контурная длина (т. е. длина полностью вытянутой цепи без деформации валентных углов) макромолекул L равна

$$L = NA = l_0 Z = l_0 \frac{M}{M_0}, \quad (7)$$

где l_0 и M_0 — соответственно длина и масса мономерной единицы, Z — степень полимеризации (для молекул СПХДХБ была принята $l_0 = 5 \text{ \AA}$).

С другой стороны, для гауссовых цепей (при числе статистических сегментов $N \gg 1$) справедливо соотношение

$$\bar{h}^2 = NA^2 \quad (8)$$

Комбинацией уравнений (7) и (8) для макромолекул СПХДХБ (в среднем по всем фракциям) было получено число мономерных единиц, входящих в один статистический сегмент $S = 2$. Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что дополнительные взаимодействия ближнего порядка, которые могут появляться в макромолекулярных цепях сополимера, не отражаются на конформационные свойства (или невозмущенные размеры) макромолекул СПХДХБ.

Выводы

1. Исследовано светорассеяние и вязкость растворов фракций статистического сополимера хлороцрена с дихлорбутадиеном ($X_A = 0,6$) в тетрахлорметане и θ -растворителе (бензол + метанол — 4,7 : 1 по объему, 38,5°).

2. Установлены соотношения, связывающие характеристическую вязкость растворов фракций $[\eta]$ с молекулярным весом \bar{M}_w

$$[\eta] = 0,6 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,77} \text{ (в тетрахлорметане)}$$

$$[\eta]_0 = 10,6 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,50} \text{ (в } \theta\text{-растворителе)}$$

3. Полученные результаты дают основание предполагать, что дополнительные взаимодействия ближнего порядка, которые могут иметь место в молекулярных цепях сополимера, не сказываются на «невозмущенные размеры» макромолекул сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт полимеров

Поступила в редакцию
15 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Геворкян, Е. С. Егян, Р. А. Карапетян, Л. Г. Мелконян, Уч. записки ЕГУ, 1969, № 3, 40.
2. Н. Г. Карапетян, И. С. Боняков, А. С. Маргарян, Высокомолек. соед., 7, 1993, 1965.
3. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк. Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1963.
4. А. В. Геворкян, Арм. химич. ж., 19, 245, 1966.
5. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 75, 1966.
6. Н. Вено, Вег. Bunsenges. Physik Chem., 70, 286, 1966.
7. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Е. С. Егян, Н. Г. Оганесян, Научные труды ВНИИПолимер, вып. 1—2, 1970.
8. А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, Нефтехимия, 3, 335, 1963; А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Докл. АН СССР, 147, 1389, 1963.
9. Р. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
10. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 1, 966, 1959.
11. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
12. H. Markovitz, J. Chem. Phys., 20, 868, 1952.
13. I. Maunard, W. Mochel, J. Polymer Sci., 13, 251, 1954.
14. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, М. А. Еремина, Высокомолек. соед., A10, 1381, 1968.
15. А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 195, 1966.

PROPERTIES OF THE MACROMOLECULES OF RANDOM CHLOROPRENE-DICHLORBUTADIENE COPOLYMER IN DILUTED SOLUTIONS

A. V. Gevorkian, E. S. Egian, N. G. Oganestyan, R. V. Bagdasarian

Summary

The results of the light scattering and viscosity studies of the fractions of random chloroprene-dichlorbutadiene copolymer ($X_A = 0,6$) in tetrachlormethane and θ -solvent (benzene + methanol, 4,7 : 1 by volume, $T = 38,5^\circ$) are given. Mark-Kuhn-Howink relations are found.

$$[\eta] = 0,6 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0,77} \quad (\text{in } \text{CCl}_4)$$

$$[\eta]_0 = 10,6 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0,50} \quad (\text{in } \theta = \text{solvent})$$

The obtained results make it possible to assume that the additional interactions of the nearest order that can occur in copolymer molecular chains do not effect «the unperturbed dimensions» of chloroprene-dichlorbutadiene copolymer macromolecules.