

ЛИТЕРАТУРА

1. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, т. 2, изд-во «Мир», 1967.
2. G. Kranz, K. W. Rollmann, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2588, 1964.
3. W. Hawkins, Lincoln. Polymer Engng. and Sci., 5, 196, 1965.
4. J. Dvorac, B. Matyska, J. Vodehnal, I. Kössler, Collection, 32, 1561, 1967.
5. G. Natta, L. Rovelli, P. Corradini, D. Mogheri, Chimica e Industria, 40, 362, 1958.
6. В. Н. Никитин, Л. А. Волкова, Н. В. Михайлова, Ю. Г. Баклагина, Высокомолек. соед., 1, 1094, 1959.
7. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Высокомолек. соед., A9, 784, 1967.
8. Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., A11, 2432, 1969.
9. В. Я. Богомольный, Диссертация, 1969.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 678.13:678.763:539.199

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ НЕВОЗМУЩЕННЫХ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА ХЛОРОПРЕНА С ДИХЛОРБУТАДИЕНОМ В РАСТВОРАХ

A. B. Геворкян

На основании данных, полученных в работе [1], было установлено, что характер температурной зависимости размеров макромолекул статистического сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном существенно отличается от картины, наблюдавшейся ранее для молекул соответствующих гомополимеров в растворе [2, 3]. Это обстоятельство, по-видимому, объясняется проявлением дополнительных взаимодействий ближнего порядка в цепях сополимеров. Получение непосредственных данных о невозмущенных размерах макромолекул позволило бы выявить характер температурной зависимости близкодействия, а также возможность специфического влияния θ -растворителей на конформацию молекул статистических сополимеров в растворах. С этой целью и проделана настоящая работа, где приводятся результаты исследования температурной зависимости характеристической вязкости фракций указанного сополимера в различных идеальных (смешанных) растворителях.

Результаты и их обсуждение

Исследуемый образец представлял собой сополимер хлоропрена с дихлорбутадиеном, полученный методом эмульсионной полимеризации при 20° со статистическим распределением звеньев в цепи ($X_A = 0,6$) [4]. Инициатором служил персульфат калия, регулятором длины цепи — третичный додецилмеркаптан. Сополимер ($M_w = 4,55 \cdot 10^5$), очищенный после многократной экстракции парами ацетона и перекристаллизации из раствора в бензоле метанолом, был расфракционирован на 11 фракций из 1%-ного раствора в бензоле метанолом при 20°. Часть выделенных фракций использована в настоящем исследовании.

Молекулярные веса фракций определяли из измерений характеристической вязкости растворов в тетрахлорметане, используя полученные нами соотношения для данной системы полимер — растворитель [5]

$$[\eta] = 0,6 \cdot 10^{-4} M_w^{0,77} \quad (1)$$

Характеристическую вязкость растворов определяли с помощью модифицированного вискозиметра типа Уббелоде со временем истечения для тетрахлорметана $t \sim 100$ сек.

Очистку и приготовление растворов для измерения проводили согласно описанному ранее методу [6].

Исследование температурной зависимости характеристической вязкости растворов фракций проводили в четырех θ -растворителях в температурном интервале 6,8—59,2° (табл. 1).

Значение θ -температуры определяли на основании зависимости критической температуры полного смешения полимера с растворителем T_c от молекулярного веса [7, 8]

$$T_c = \theta \left(1 - \frac{b}{M^{1/2}} \right) \quad (2)$$

Зависимость (в двойном логарифмическом масштабе) характеристической вязкости θ -растворов фракций сополимера от молекулярного веса M_w изображена на рис. 1.

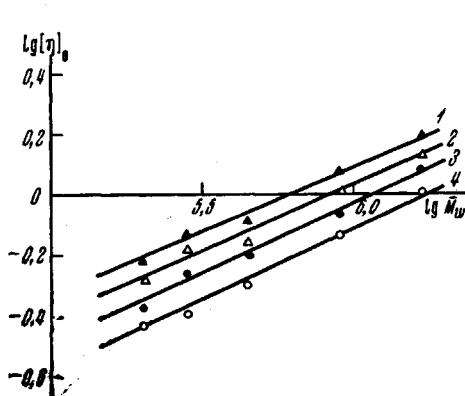


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]_\theta$ от $\lg M_w$ для фракций сополимера в смешанных θ -растворителях:

1 — хлороформ + ацетон — 1,5 : 1 по объему (6,8°); 2 — толуол + ацетон — 1 : 1,25 (21°); 3 — бензол + метанол — 4,7 : 1 (38,5°); 4 — тетрахлорметан + *n*-октан — 1 : 1,15 (59,2°)

Рис. 2. Зависимость $[\eta] \cdot M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ для фракций сополимера в смешанных θ -растворителях (обозначения кривых те же, что на рис. 1)

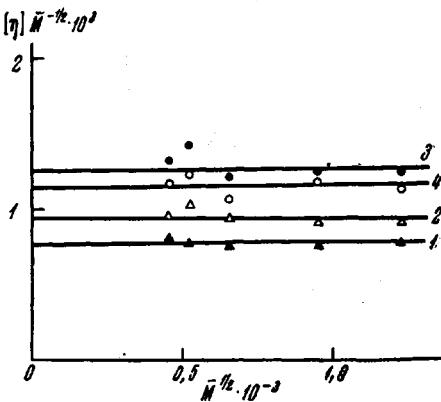


Рис. 2

Несмотря на то, что в вышеуказанном температурном диапазоне сохраняется гауссовская структура молекулярных клубков, т. е. отсутствует специфическое влияние θ -растворителей на конформацию макромолекул ($[\eta]_\theta \sim M^{1/2}$), увеличение температуры приводит к значительному уменьшению «невозмущенных размеров» (так как $K_\theta \sim (\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$) молекул сополимера в растворах [9] (табл. 1, 2).

Таблица 1

Значения θ -температур и K_θ сополимера в смешанных растворителях и параметр K_θ в них

θ -растворители	Состав (соотношение по объему)	Температура, °C	$K_\theta \cdot 10^3$
Хлороформ + ацетон	1,5 : 1	6,8	1,44
Толуол + ацетон	1 : 1,25	21	1,26
Бензол + метанол	4,7 : 1	38,5	1,02 *
Тетрахлорметан + <i>n</i> -октан	1 : 1,15	59,2	0,83

* В работе [5] для другого полимеромолекулярного ряда того же сополимера было получено $1,08 \cdot 10^{-3}$.

При этом зависимость невозмущенных размеров молекул сополимера от молекулярного веса удовлетворительно описывается известным соотношением Штокмайера — Фиксмана, предложенного для растворов гомопо-

лимеров [10] (рис. 2)

$$[\eta] \cdot M^{-\frac{1}{2}} = K_\theta + 0,51 \Phi_0 B M^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Следует, однако, отметить, что в ряде случаев все же было обнаружено специфическое влияние θ -растворителей на структуру молекул сополимеров в «невозмущенном состоянии» [11, 12]. Этот факт в работе [11] авторы объясняют в основном значительной полярностью исследованного сополимера, а в [12], где, кстати, значения $(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}}$ были определены экстраполяцией от неидеальных растворителей [10], — термодинамическим параметром взаимодействия компонентов сополимера в данном растворителе χ_{av} .

В то же время в [13] авторы не наблюдали искажения гауссовой структуры макромолекул в смешанных θ -растворителях, что, по их мнению, связано с невозможностью образования в цепях сополимеров достаточно длинных микроблоков из однотипных звеньев.

Поэтому современное состояние вопроса дает основание полагать, что специфическое влияние смешанных θ -растворителей определяется исключительно химической структурой и композицией сополимерной молекулы, а также составом применяемых θ -растворителей. Влияние θ -температуры на конформационные параметры макромолекул $K_\theta = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$ и $\sigma = \frac{(\bar{h}^2)_\theta^{\frac{1}{2}}}{(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}}}$ (усредненное по всем фракциям) иллюстрировано на рис. 3 и, как видно из рисунка, оно имеет прямолинейный характер.

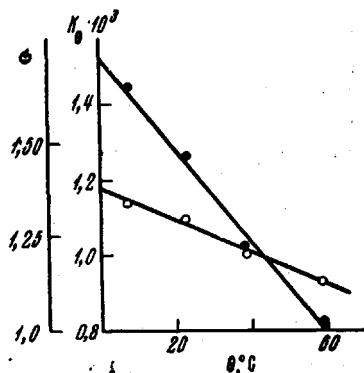


Рис. 3. Зависимость конформационных параметров $K_\theta = \Phi_0 (\bar{h}_0^2 / M)^{\frac{1}{2}}$ и $\sigma = (\bar{h}^2)_\theta^{\frac{1}{2}} / (\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}}$ от θ -температуры

При оценке $(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}}$, соответствующей модели свободного вращения, было использовано уравнение $(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}} = 0,57 V \bar{M} \text{ \AA}$ [5].

Экспериментальное значение $(\bar{h}^2)_\theta^{\frac{1}{2}}$ рассчитывали по известному соотношению Флори — Фокса [7], $[\eta] = \Phi_0 \frac{(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}}}{M}$, где Φ_0 принимали равным $2,86 \cdot 10^{21} \text{ моль}^{-1}$.

Таблица 2
Молекулярные характеристики фракций сополимера в θ -растворителях

Фракция, №	$M_w \cdot 10^5$	$[\eta]_\theta, 100 \text{ см}^3/\text{г}$				$(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}}, \text{ \AA}$	$(\bar{h}^2)_\theta^{\frac{1}{2}}, \text{ \AA}$			
		$\theta_{6,8^\circ}$	θ_{21°	$\theta_{38,5^\circ}$	$\theta_{59,2^\circ}$		$\theta_{6,8^\circ}$	θ_{21°	$\theta_{38,5^\circ}$	$\theta_{59,2^\circ}$
I	16,6	1,59	1,45	1,17	1,0	735	974	944	879	834
III	8,91	1,17	1,10	0,85	0,72	539	715	700	642	607
VI	4,36	0,80	0,70	0,62	0,50	377	496	474	455	424
VIII	2,75	0,75	0,65	0,54	0,41	259	416	396	373	340
IX	2,1	0,61	0,53	0,44	0,37	262	355	339	319	301

* При оценке $(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}}$, соответствующей модели свободного вращения, было использовано уравнение $(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}} = 0,57 V \bar{M} \text{ \AA}$ [5].

** Экспериментальное значение $(\bar{h}^2)_\theta^{\frac{1}{2}}$ рассчитывали по известному соотношению Флори — Фокса [7], $[\eta] = \Phi_0 \frac{(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}}}{M}$, где Φ_0 принимали равным $2,86 \cdot 10^{21} \text{ моль}^{-1}$.

Из приведенных выше данных (табл. 2) следует, что увеличение θ -температуры ($\sim 50^\circ$) приводит к уменьшению невозмущенных размеров молекул сополимера в среднем на 15%, что обусловлено значительной чувствительностью близкодействия в цепях сополимера к изменению температуры.

Выводы

1. Исследовано влияние θ -температуры на невозмущенные размеры молекул статистического сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном ($X_A = 0,6$) в растворах на основании измерения характеристической вязкости в идеальных смешанных растворителях.

2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение θ -температуры приводит к значительному ослаблению близкодействия в молекулярных цепях сополимеров, что проявляется в уменьшении невозмущенных размеров молекул приблизительно на 15 %. При этом не обнаружено специфическое влияние θ -растворителей на гауссову структуру сополимера в невозмущенном состоянии.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
полимерных продуктов

Поступила в редакцию
22 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, Н. Г. Оганесян, Научные труды ВНИИПолимер, вып. 3, 11; 1970.
2. А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, физика, 1, 195, 1966.
3. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, физика, 1, 81, 1966.
4. Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков, А. С. Маргарян, Высокомолек. соед., 7, 1993, 1965.
5. А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, Н. Г. Оганесян, Р. В. Багдасарян, Высокомолек. соед., А12, 1078, 1970.
6. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, физика, 1, 75, 1966.
7. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
8. V. Crescenzi, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 86, 141, 1964.
9. Y. Shimura-Kambé, J. Phys. Chem., 72, 4104, 1968.
10. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
11. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., 8, 1556, 1966.
12. A. Dondos, H. Vepoit, Makromolek. Chem., 118, 185, 1968.
13. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, Высокомолек. соед., А11, 400, 1969.

УДК 541.64:678.762

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА-1,3 И ИЗОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ НАТРИЙ-НАФТАЛИНА В СРЕДЕ α -ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

И. А. Лившиц, Ю. Б. Подольный

При полимеризации бутадиена-1,3, изопрена и транс-пентадиена-1,3 под влиянием металлического натрия и натрийарomaticских комплексов в среде α -олефиновых углеводородов имеет место реакция передачи цепи на растворитель, а для изопрена и транс-пентадиена-1,3 одновременно протекает реакция передачи цепи на мономер [1]. В литературе отсутствуют данные по кинетике полимеризации названных диенов под влиянием Натрийнафтalinового комплекса.

В настоящей работе изучена кинетика полимеризации бутадиена-1,3 и изопрена в растворах n -гексана, 1-бутина, 1-пентена, 1-гексена и 1-гептена в интервале температур 0—30°.

Условия получения и подготовки мономеров, растворителей и инициатора описаны в предыдущей работе [1]. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим способом. Учитывая большие скорости процесса, нами были выбраны концентрации компонентов и общий объем реакционной смеси, позволившие сохранить изотермические условия реакции (объемное отношение мономера к растворителю