

УДК 539.107:678.743

**НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

*П. Адамски*

Исследования физических свойств растворов полимеров различными методами, такими, как определение вязкости, светорассеяния, диффузии, седиментации, дают возможность получить интересные данные, как о размерах невозмущенных макромолекул полимера в растворе, так и о набухании и гибкости главной цепи. Кроме того, эти методы дают полезную информацию о межмолекулярных взаимодействиях типа «полимер—полимер» и «полимер—растворитель». Следует отметить, что наиболее точную информацию можно получить в случае исследования растворов полимеров при  $\theta$ -температуре, поскольку в этих условиях растворы полимеров подчиняются законам идеальных растворов. Исследуя в этих условиях вязкость растворов полимеров, можно легко определить экспериментально невозмущенные размеры макромолекул, согласно уравнению Флори — Фокса

$$[\eta]_\theta = \Phi_\theta \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M_w}, \quad (1)$$

где  $\Phi_\theta$  — универсальная постоянная, численное значение которой в различных теориях неодинаково и в наибольшее совершенной из них равно  $2,84 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;  $M_w$  — средний молекулярный вес исследованного полимера.

Кроме экспериментальных методов определения  $\bar{h}_\theta^2$  в литературе существуют и другие, основой которых является теория поворотной изомерии макромолекул полимеров. К ним принадлежат статистические теории конформации линейных макромолекул полимеров, позволяющие получить строгие математические формулы для  $\bar{h}_\theta^2$ . Однако сопоставление экспериментальных результатов для  $\bar{h}_\theta^2$ , полученных в  $\theta$ -условиях с результатами, полученными на основе статистической теории, наталкивается на большие трудности, которые связаны с отсутствием достаточно строгих формул для определения потенциальной энергии внутреннего вращения  $U(\phi)$  боковых групп [1—11].

В случае ПВХ нами была вычислена как потенциальная энергия  $U(\phi)$ , так и параметры заторможенности вращения боковых групп  $\cos \phi = \eta$  и  $\sin \phi = \varepsilon$  методом, описанным в [12, 13]. Кроме того, в [13] теоретически нами были вычислены размеры невозмущенных макромолекул ПВХ для двух стереорегулярных структур согласно уравнениям (2) и (3) предложенным Птицыным в работах [1—4]

$$\bar{h}_{\theta_{\text{синдио}}}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{(1 - \eta)^2 + (\eta - \eta^2 - \varepsilon^2)^2}{1 - (\eta^2 + \varepsilon)^2} \quad (2)$$

$$\bar{h}_{\theta_{\text{изо}}}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{(1 - \eta)^2 + \varepsilon^2}{1 - \eta^2 - \varepsilon^2}, \quad (3)$$

где  $n$  — среднее число единичных связей главной цепи;  $l$  — длина связи С—С; 180 —  $\alpha$  — валентный угол.

В настоящей работе проведено исследование вязкости растворов ПВХ в нескольких  $\theta$ -растворителях с целью экспериментального определения размеров невозмущенных макромолекул этого полимера и сравнения результатов этой работы с теоретическими расчетами, описанными в [13].

### Экспериментальная часть

Исследовали технический поливинилхлорид (ПВХ) фирмы «Dow Co», полученный по свободно-радикальному механизму с молекулярным весом, определенным светорассеянием и равным 90 000. Кроме того, исследовали поливинилхлорид (Польша), средний молекулярный вес которого, определенный по вязкости при  $\theta$ -температуре, был равен 105 000.

Указанные образцы ПВХ исследовали ранее [14, 15] методом дипольных моментов, с целью определения их микроструктуры. Было показано, что ПВХ имеет синдиотактическое строение.

Следует подчеркнуть, что разница между значениями дипольных моментов для изо- и синдиоструктур, вычисленных из формулы Птицына [1, 4], со-

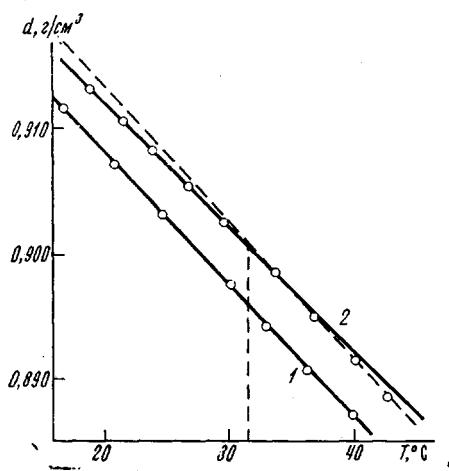


Рис. 1. Зависимость плотности раствора ПВХ в смешанном растворителе (100 см<sup>3</sup> ТГФ и 11,9 см<sup>3</sup> воды) (2) и растворителя (1) от температуры

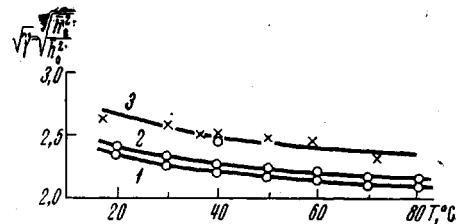


Рис. 2. Зависимость коэффициента  $\gamma = \sqrt{h_0^2 / h_2^2}$  от температуры, вычисленного из формулы Птицына (2, 3) для изо- (1) и синдиотактического (2) строения ПВХ и полученного из эксперимента (3) в разных  $\theta$ -растворителях

ставляла 30%. Эти данные свидетельствуют о том, что метод дипольных моментов является весьма удобным для обнаружения изо- и синдиоструктур.

Технический синдиотактический ПВХ растворяется при комнатной температуре в циклогексаноне, тетрагидрофуране (ТГФ), диметилформамиде (ДМФ), а также в смесях этих растворителей. Кроме того, использовали смеси, состоящие из 100 см<sup>3</sup> ТГФ и 5 см<sup>3</sup> воды; 100 см<sup>3</sup> ТГФ и 11,9 см<sup>3</sup> воды. Из литературы известны два значения  $\theta$ -температуры для следующих растворителей: 100 см<sup>3</sup> ТГФ и 11,9 см<sup>3</sup> воды [9] и бензиловый спирт [6].

В работе [9] при определении  $\theta$ -температуры раствора ПВХ использован известный метод Элиаса [16], который основан на определении зависимости предельной концентрации раствора полимера  $c_{sp}$  от состава смешанного растворителя  $c_f$ , в котором растворяется этот полимер. Авторы работы [9] показали, что для смешанного растворителя (100 см<sup>3</sup> ТГФ и 11,9 см<sup>3</sup> воды)  $\theta$ -температура для ПВХ составляет 30°.

Сато с сотр. [6] для системы ПВХ — бензиловый спирт нашли значение  $\theta$ , равное 155° по методу, описанному Флори [17].

Для определения  $\theta$ -температуры систем ПВХ — ДМФ, ПВХ — циклогексанон, ПВХ — ТГФ использовали новый простой метод, предложенный нами ранее в [18]. Метод основан на определении изменений коэффициента объемного расширения раствора полимера при  $\theta$ -температуре или изменений наклона функции коэффициента преломления света от температуры в  $\theta$ -точке.

Исследование вязкости проводили на вискозиметре типа Оствальда при точности терmostатирования  $\pm 0,01^\circ$ .

## Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, плотность растворителя (прямая 1) уменьшается линейно с температурой. Зависимость плотности раствора от температуры (прямая 2) имеет перегиб при  $31,5^\circ$ . Накаяма [9], используя тот же смешанный растворитель, установил значение  $\theta = 30^\circ$ , что доказывает правильность использованного нами метода. Этим методом был определен ряд  $\theta$ -температур для различных растворов ПВХ (таблица). Из значений  $[\eta]$ , определенных при разных температурах в различных  $\theta$ -растворителях, были вычислены среднеквадратичные размеры макромолекул ПВХ в диапазоне температур  $20-80^\circ$  с использованием уравнения (1), где значения  $\Phi_\theta = 2,86 \cdot 10^{21}$  моль $^{-1}$ . Кроме того, рассчитывали величину  $\gamma$ , характеризующую степень жесткости макромолекул ПВХ согласно выражению  $\gamma = \bar{h}_\theta^2 / \bar{h}_0^2$ , где

$$\bar{h}_\theta^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}, \quad \pi - \alpha = 109,6^\circ. \quad (4)$$

Величина  $\bar{h}_\theta^2 / \bar{h}_0^2 = \gamma$  зависит непосредственно от потенциальной энергии  $U(\phi)$ , но не зависит от молекулярного веса полимера и поэтому может быть хорошим критерием сравнения результатов полученных разными авторами. Как легко заметить, параметр  $\gamma$  должен зависеть от температуры эксперимента и от микроструктуры макромолекул.

Данные, касающиеся зависимости параметра  $\gamma$  от температуры и стереорегулярности исследованного ПВХ, представлены на рис. 2. Кривые 1 и 2 на рис. 2 иллюстрируют изменение значений параметра  $\sqrt{\gamma}$ , вычисленного из формул (2) и (3) при использовании средних величин  $\cos \phi$  и  $\sin \phi$ , полученных в [13].

Кривая 3 на рис. 2 отражает изменение параметра  $\sqrt{\gamma}$ , полученного из экспериментальных данных по исследованию вязкости растворов ПВХ в  $\theta$ -растворителях.

Как видно из рис. 2, ход изменения параметра  $\sqrt{\gamma}$  с  $\theta$ -температурой для всех трех кривых имеет аналогичный вид. Значения параметра  $\gamma$  умень-

**Невозмущенные размеры  $\bar{h}_\theta^2$  размеры гауссовского клубка  $\bar{h}_0^2$ , коэффициент гибкости  $V\gamma$ , молекулярный вес  $M_w$  характеристическая вязкость  $[\eta]_\theta$  поливинилхлорида в различных растворителях**

Состав $\theta$ -растворителя	$\theta$ -температура, $^\circ\text{C}$	$(\bar{h}_\theta^2) \cdot 10^6$	$(\bar{h}_0^2)^{1/2} \cdot 10^6$	$M_w$	$V\gamma$	$[\eta]_\theta$ , $\text{dl/g}$
100 см $^3$ ТГФ + 5 см $^3$ воды	17	3,23	1,234	105 000	2,61	0,90
100 см $^3$ ТГФ + 11,9 см $^3$ воды	30	—	—	101 000	2,58	0,76
ДМФ	36,5	2,92	1,17	90 000	2,50	0,78
100 см $^3$ циклогексанона + 12,8 см $^3$ ДМФ	40,5	3,11	1,234	105 000	2,52	0,85
То же	40,5	2,87	1,177	90 000	2,46	0,74
Циклогексанон	51	2,86	1,177	90 000	2,44	0,73
То же	51	3,06	1,234	105 000	2,48	0,77
100 см $^3$ циклогексанона + 15,8 см $^3$ <i>n</i> -бутилового спирта	59	3,08	1,234	105 000	2,49	0,82
100 см $^3$ циклогексанона + 41,5 см $^3$ <i>n</i> -бутилового спирта	72	2,85	1,234	105 000	2,31	0,65

шаются с увеличением  $\theta$ -температуры. Эти результаты согласуются с данными Цветкова [19], согласно которым макромолекулы полимера при более высоких  $\theta$ -температурах имеют меньшие значения  $\bar{h}_\theta^2$ .

Из рис. 2 следует, что значения параметра  $\gamma$ , полученные экспериментально, на 8% больше, чем значения  $\gamma$ , полученные расчетным путем согласно уравнениям (2) и (3). Это небольшое различие можно объяснить тем, что статистическая теория конформации невозмущенных размеров макромолекул Птицына [1, 4] носит приближенный характер. Теория Птицына учитывает только взаимодействия соседних боковых групп, однако Волькенштейн [20] показал, что и дальние боковые группы оказывают заметное влияние на величину потенциальной энергии внутреннего вращения.

## Выводы

1. Достаточно большие значения параметра  $\gamma = \bar{h}_\theta^2 / \bar{h}_0^2$  свидетельствуют о том, что в макромолекуле поливинилхлорида существует значительное заторможенное вращение боковых групп, которое связано с большим различием потенциальной энергии вращения — около 3000 кал/моль. Большой энергетический барьер препятствует вращению боковых групп в макромолекулах, что является причиной небольшого сворачивания макромолекул поливинилхлорида.

2. Сравнение значений параметра  $\gamma$ , полученного из эксперимента, с рассчитанным  $\gamma$  на основе теории, показывает, что теория конформации линейных полимеров хорошо отражает действительные размеры невозмущенных макромолекул.

Лодзинский политехнический институт

Поступила в редакцию  
19 XI 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Т. М. Бирштейн, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
2. О. Б. Птицын, М. В. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 28, 1061, 1952.
3. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 29, 1048, 1959.
4. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физики, 27, 2744, 1957.
5. U. Blanchi, V. Magnasco, J. Polymer Sci., 41, 177, 1959.
6. M. Sato, Y. Koshishi, M. Ascina, J. Polymer Sci., B1, 233, 1963.
7. C. Rossi, V. Magnasco, Makromolek. Chem., B41, 45, 1960.
8. D. Puett, Makromolek. Chem., 100, 200, 1967.
9. A. Nakajima, K. Kasto, Makromolek. Chem., 95, 52, 1966.
10. J. M. Evans, M. B. Huglih, Makromolek. Chem., 127, 141, 1969.
11. G. Auegra, A. Immirzi, Makromolek. Chem., 124, 70, 1969.
12. П. Адамски, Высокомолек. соед., B11, 264, 1969.
13. P. Adamski, Polimery-Tworzywa Wielkocząsteczkowe, 13, 109, 1968.
14. П. Адамски, Диссертация, 1964.
15. P. Adamski, M. Kryszewski, Acta Physica Polonica, 33, 307, 1968.
16. H. G. Elias, Makromolek. Chem., 33, 140, 1959.
17. T. G. Fox, Jr. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1909, 1951.
18. П. Адамски, Высокомолек. соед., A12, 2770, 1970.
19. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
20. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд-во АН ССР, 1955.

# UNPERTURBED DIMENSIONS OF POLYVINYLCHLORIDE MACROMOLECULES

*P. Adamsky*

## Summary

A viscometric study of solutions of polyvinylchloride (PVC) in several solvents at  $\theta$ -temperature in order to experimentally determine the unperturbed dimensions of polymer macromolecules. Dimethylformamide, cyclohexanone, tetrahydrofuran, and their mixtures with each other were used as solvents. A new simple method based on determining the change in the coefficient of volume expansion of polymer solution at the  $\theta$ -temperature or determining the change in the slope of the functional dependence of the refraction coefficient on the temperature at  $\theta$ -point was used to determine the  $\theta$  temperature in PVC—dimethylformamide, tetrahydrofuran or cyclohexanone systems. The experimental values of unperturbed dimensions of macromolecules of PVC ( $\bar{h}_\theta^2$ ) at different  $\theta$  temperatures were correlated with the values obtained from Ptitsuins theory for syndio- and isotactic structures. Both experimental and theoretical curves show the dependence of the parameter  $\gamma = \bar{h}_\theta^2 / \bar{h}_0^2$  on the  $\theta$ -temperature, are similar and differ from each other by 8%. Large values of  $\gamma$  for PVC prove that in PVC macromolecules significant forces hinder the rotation of the side groups.

---