

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭПИХЛОРГИДРИНА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

*Л. С. Ясенкова, Л. А. Киселева, А. П. Алимов,
В. А. Пономаренко*

Аморфный полиэпихлоргидрин (ПЭХГ) представляет собой новый каучук специального назначения с интересным комплексом свойств.

В литературе отсутствуют сведения о гидродинамическом поведении растворов ПЭХГ за исключением зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярного веса в тетрагидрофуране при 30° [1]. Нет также данных о полидисперсности и невозмущенных размерах молекулярного клубка ПЭХГ.

В данной работе проведено фракционирование образца ПЭХГ, полученного полимеризацией в блоке при 20° в присутствии катализатора триэтилалюминий — вода (молекулярное соотношение 1 : 0,5), определено молекулярно-весовое распределение (МВР) этого образца, исследована седиментация, вязкость и светорассеяние фракций ПЭХГ.

Выход исследуемого полимера — 81,8%, $T_c = -50^\circ$.

Экспериментальная часть

Фракционирование. Для установления зависимости константы седиментации S_0 от молекулярного веса M_w образец ПЭХГ фракционировали методом экстракции по обычной методике [2] в системе бензол — метанол.

Концентрация исходного раствора составляла 3 г/100 мл, при повторном фракционировании — 1,5 г/100 мл. Температура фракционирования 28° . В результате фракционирования было получено 9 фракций.

Характеристическая вязкость и константа седиментации. Вязкость растворов полимеров определяли в тетрагидрофуране и для отдельных образцов — в бензole при 4—5 концентрациях в вискозиметре с висячим уровнем при 30° . Полученные значения приведенной вязкости экстраполировали к нулевой концентрации.

Опыты по седиментации проводили в ультрацентрифуге G-120 фирмы МОМ с оптической системой Филпота — Свенсона (33 000—35 000 об/мин, 20° , растворитель — тетрагидрофuran (ТГФ)).

Поскольку экспериментальные седиментационные диаграммы симметричны, коэффициент седиментации S определяли по скорости смещения максимума градиентной кривой в зависимости от времени с начала опыта и рассчитывали по формуле

$$S = \frac{\ln(x_2/x_1)}{\omega^2(t_2 - t_1)}, \quad (1)$$

где x_1 и x_2 — положение максимума градиентной кривой в моменты времени t_1 и t_2 , ω — угловая скорость ротора центрифуги.

Парциальный удельный объем полимера \bar{v} определяли в ТГФ пикнометрически [3] при 20° . Значение $(1 - \bar{v}_0)$ для ПЭХГ в ТГФ 0,396.

Светорассеяние. Светорассеяние растворов полимера в ТГФ и бензole изучали на приборе ФПС-2М при 20° . Показания снимали в интервале углов от 20 до 160° и длине волны $\lambda = 4360$ Å.

Инкременты показателя преломления раствора $\Delta n/\Delta c$ и показатели преломления растворителей n_0 были определены на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кювейтой при 20° и длине волны $\lambda = 4360$ Å: $n_{0\text{бензол}} = 1,52150$, $n_{0\text{TGF}} = 1,427018$, $\Delta n/\Delta c_{\text{бензол}} = 0,043 \text{ см}^3/\text{г}$, $\Delta n/\Delta c_{\text{TGF}} = 0,110 \text{ см}^3/\text{г}$.

Результаты измерений и их обсуждение

Величины константы седиментации S_0 фракций ПЭХГ получали экстраполяцией к бесконечному разбавлению обратных значений коэффициентов седиментации $1/S$, полученных при трех конечных концентрациях: 0,3 г/100 мл, 0,5 г/100 мл и 0,7 г/100 мл.

Молекулярные веса фракций рассчитывали по формуле Сведберга

$$M = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{1 - v \rho} \quad (2)$$

Коэффициент диффузии D при конечных концентрациях рассчитывали из вторых моментов ξ^2 экспериментальных градиентных кривых по графику зависимости $\xi^2/2t$ от $x_m^2 t$ (x_m — положение максимума градиентной кривой в момент времени t , взятое с учетом истинного времени отрыва седиментационной границы от мениска).

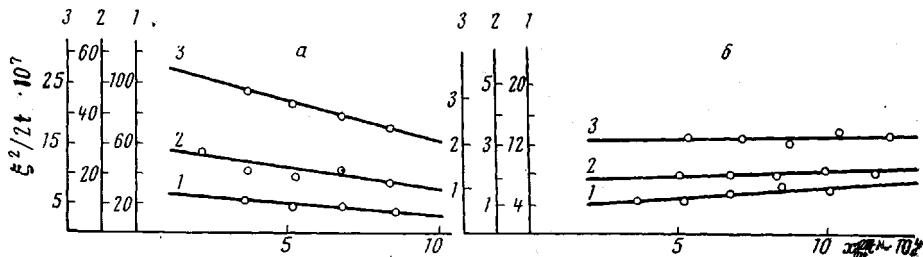


Рис. 1. Зависимость $\xi^2/2t = f(x_m^2 t)$ для фракций ПЭХГ в тетрагидрофуране при скорости вращения ротора 30 000 об/мин:

a — фракция 2, *b* — фракция 8; концентрации: 1 — 0,3, 2 — 0,5, 3 — 0,7 г/100 мл

Линейная зависимость функции, приведенной на рис. 1, позволяет в нашем случае определить коэффициент диффузии D из седиментационных диаграмм. Линейной экстраполяцией величин коэффициентов диффузии D при конечных концентрациях к бесконечному разбавлению получили коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении D_0 .

Молекулярные веса фракций ПЭХГ, определяемые по методу светорассеяния, рассчитывали по формуле

$$K_0/I_{90} = 1/M_w P(90^\circ) + 2A_2 c, \quad (3)$$

где K — турбодиметрическая постоянная данной пары полимер — растворитель, равная

$$K = 2\pi^2 n_0^2 (\Delta n/\Delta c)^2 / \lambda^4 N, \quad (4)$$

где c — концентрация, г/100 мл; n_0 — показатель преломления растворителя при 20°; $\Delta n/\Delta c$ — инкремент показателя преломления.

Результаты вискозиметрических и седиментационных измерений фракций ПЭХГ в ТГФ сведены в таблицу, где приведены молекулярные веса тех же фракций, определенные по светорассеянию.

Характеристика фракций ПЭХГ в ТГФ

Фракция, №	$[\eta]$, дл/с	$S_0 \cdot 10^{12}$, сек	$D_0 \cdot 10^7$, см²/сек	\bar{M}_{SD}	\bar{M}_w	$\Phi^{1/2} P^{-1} \cdot 10^{-6}$
1	0,060	3,7	23	9 890	—	—
2	0,180	4,35	26,3	10 170	28 900	—
3	0,210	4,55	8,5	33 000	44 000	2,48
4	0,310	5,70	8,5	41 230	54 900	3,02
5	0,475	6,80	5,0	84 100	107 000	2,58
6	0,650	7,80	4,5	109 500	133 750	2,84
7	0,705	8,20	4,0	126 000	164 400	2,71
8	0,730	9,70	3,8	156 500	168 400	2,81
9	—	11,0	2,2	307 500	403 000	—
Нефракционированный полимер	—	—	—	—	220 000	—

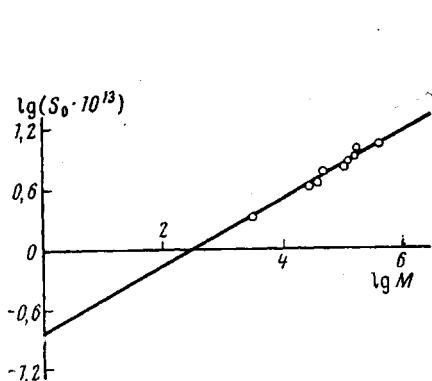


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы седиментации от молекулярного веса для ПЭХГ в тетрагидрофуране

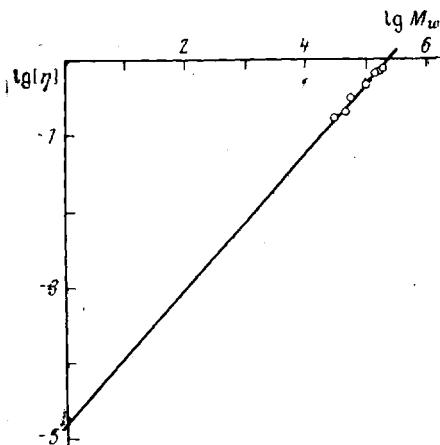


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса для ПЭХГ в тетрагидрофуране

Рис. 4. Зависимость $[\eta]/M_w^{1/2} \cdot 10^{-3}$ от $M_w^{1/2}$ для ПЭХГ в тетрагидрофуране (1) и бензole (2)

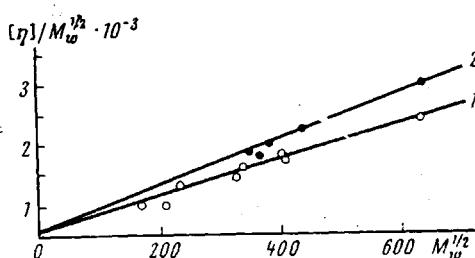


Рис. 4

Линейные зависимости в двойных логарифмических координатах S_0 от M_w и $[\eta]$ от M_w , представленные соответственно на рис. 2 и 3, выражаются следующими уравнениями:

$$S_0 = 0,145 \cdot M_w^{0,33} \quad (5)$$

$$[\eta] = 0,155 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,89} \quad (6)$$

Расчет МВР нефракционированного образца ПЭХГ проводили методом графического фракционирования [4] с учетом секториального разбавления. Влияние диффузии на расширение седиментационной границы исключали экстраполяцией коэффициентов седиментации графических фракций к бесконечному времени $1/t$. Концентрационные эффекты констант седиментации графических фракций исключали экстраполяцией к нулевой концентрации. Переход от интегральных кривых распределения по константам седиментации к соответствующим кривым распределения по молекулярным весам осуществляли по найденной зависимости S_0 от M_w .

Полидисперсность нефракционированного образца ПЭХГ M_w/M_n , рассчитанная по кривым МВР, оказалась равной 1,32. Таким образом, исследованный нами образец нефракционированного ПЭХГ имел узкое МВР.

Исследование характеристической вязкости и средневесового молекулярного веса, определенного по светорассеянию, позволяет найти конформационные параметры клубка ПЭХГ $(\bar{h}_0^2/P)^{1/2}$ и $\sigma = (\bar{h}_0^2/h^2)^{1/2}$, где $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ — средний квадрат расстояния между концами невозмущенной цепи, $(\bar{h}^2)^{1/2}$ — средний квадрат расстояния между концами цепи при свободном вращении, P — степень полимеризации, σ — параметр гибкости цепи.

В нашем случае для определения невозмущенных размеров клубка по найденным значениям $[\eta]$ и M_w в хороших растворителях мы воспользовались экстраполяцией по формуле Фиксмана — Штокмайера [5]

$$[\eta]/M_w^{1/2} = k_0 + 0,51 \cdot \Phi_0 B M^{1/2}, \quad (7)$$

где k_θ — константа в уравнении Марка — Хаувинка для θ — растворителя

$$k_\theta = \Phi_0 (\bar{h}_0^2/M)^{1/2} \quad (8)$$

Φ_0 — универсальная константа Флори — $2,5 \cdot 10^{21}$ [6].

Для большей достоверности определения k_θ исследовали вязкость и определяли молекулярные веса светорассеянием в широком интервале молекулярных весов в двух растворителях — ТГФ и бензole. На рис. 4 представлена зависимость $[\eta]/M_w^{1/2}$ от $M_w^{1/2}$ для ПЭХГ в этих растворителях. Как видно из рисунка, наблюдается линейная зависимость $[\eta]/M_w^{1/2}$ от $M_w^{1/2}$. Экстраполяцией прямой на ось ординат и получено значение $k_\theta = 6,0 \cdot 10^{-4}$. Параметр гибкости цепи ПЭХГ $(\bar{h}_0^2/P)^{1/2} = 5,99 \cdot 10^{-8}$ см.

Поскольку валентные углы связей С — С и С — О — С приближительно равны и являются тетраэдрическими, средний квадрат расстояния между концами цепи при свободном вращении можно рассчитать по формуле [7]

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = l \sqrt{2nP}, \quad (9)$$

где l — длина связи ($l_{C-O} = 1,43$ Å, $l_{C-C} = 1,53$ Å [8]), P — степень полимеризации, n — число связей в повторяющемся звене цепи.

Тогда, принимая среднее значение $l = 1,48$ Å для цепи со свободным вращением, $(\bar{h}^2/P)^{1/2} = 3,62 \cdot 10^{-8}$ см и $\sigma = 1,65$. (По данным [9], параметр гибкости для полипропиленоксида (ППО) 1,59.)

Для фракций ПЭХГ рассчитана величина инварианта Флори — Манделькерна $\Phi^{1/2}P^{-1}$ (таблица). Усредненное значение этого параметра для системы ПЭХГ — ТГФ $2,74 \cdot 10^6$. По данным [10] значение инварианта $\Phi^{1/2}P^{-1}$ для линейных полимеров изменяется в пределах $2,3 \cdot 10^6$ — $2,7 \cdot 10^6$ в зависимости от системы полимер — растворитель.

Выводы

1. Проведено фракционирование методом экстракции образца полиихлоргидрина (ПЭХГ), полученного в блоке при 20° в присутствии катализатора триэтилалюминий — вода.

2. Определены константы седиментации, характеристическая вязкость, изучено светорассеяние растворов ПЭХГ в ТГФ и рассчитаны молекулярные веса соответствующих фракций. Установлены зависимости константы седиментации от молекулярного веса для ПЭХГ в ТГФ и характеристической вязкости от молекулярного веса. Исследовано молекулярно-весовое распределение нефракционированного образца методом седиментации в ультрацентрифуге.

3. Определена константа k_θ для ПЭХГ и рассчитаны конформационные параметры клубка ПЭХГ.

4. Рассчитан инвариант $\Phi^{1/2}P^{-1}$ для системы ПЭХГ — ТГФ.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

Поступила в редакцию
25 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Бакало, Диссертация, 1962.
- А. И. Шатеншней, Ю. П. Вырский, Н. Д. Правиков, П. П. Алиханов и др., Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.
- С. Р. Рафикова, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 143.
- В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 655.

5. W. H. Stockmayer, M. J. Fixman, *J. Polymer Sci.*, C1, 137, 1963.
6. S. Newman, W. R. Kriegbaum, C. Langier, P. J. Flory, *J. Polymer Sci.*, 14, 451, 1954.
7. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1954, стр. 256.
8. P. J. Flory, *J. E. Macromolek. Chem.*, 75, 11, 1964.
9. K. Yamamoto, A. Tagamato, H. Fujita, *Polymer*, 7, 267, 1966.
10. Г. Н. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. М. Меньшов, Высокомолек. соед., A12, 1374, 1970.

УДК 541.64+678.664

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 4,4'-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА С НИТРОДИОЛАМИ

Л. М. Козлов, Н. Л. Солодова, З. У. Ахметова

В последние годы большое внимание уделяется развитию химии замещенных полиуретанов, имеющих большое практическое значение. Введение в молекулу полиуретана различных заместителей позволяет увеличить ассортимент получаемых продуктов, расширить область их применения.

С этой точки зрения представляют интерес нитросодержащие полиуретаны, полученные при взаимодействии диизоцианатов с нитрозамещенными полиоксисоединениями.

Ранее нами были изучены процессы полимеризации нитродиолов и нитротриолов с 2,4-толуилендиизоцианатом и 1,6-гексаметилендиизоцианатом [1—4].

В настоящей работе приведены данные по исследованию взаимодействия нитродиолов с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом (ДМИ).

В качестве нитродиолов были использованы 2-нитро-2-метилпропандиол-1,3 (МНПД) и 2-нитро-2-этилпропандиол-1,3 (ЭНПД). Реакцию проводили как в растворителях, так и в расплаве.

Экспериментальная часть

Применяемый 4,4'-дифенилметандиизоцианат после двукратной перегонки в вакууме имел т. кип. 192° при 4 мм, т. пл. 37—37,5°. МНПД и ЭНПД после очистки перекристаллизацией из смеси бензол — толуол (1 : 1) имели следующие температуры плавления: МНПД — 152°, ЭНПД — 56°. Все используемые растворители предварительно абсолютизировали.

Синтез нитрополиуретанов проводили по общей методике в соответствии с условиями, указанными в табл. 1—4.

Таблица 1

Влияние количества растворителя на выход и молекулярный вес

нитрополиуретанов

(Продолжительность 6 час., мольное соотношение реагентов 1 : 1,
растворитель — дихлорэтан, 77°)

Весовое соотношение растворитель : реагенты	Выход полиуретана, %		Мол. вес	
	из МНПД	из ЭНПД	из МНПД	из ЭНПД
В расплаве	99	100	2320	9970
1	91	95	4000	10200
2	92	98	5200	10500
4	94	98	7550	10700
6	96	99	9330	14100
10	61	75	8750	12600