

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

«Краткие сообщения»

Том (Б) XV

1973

№ 11

УДК 541.64 : 541.12

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА

*Н. Н. Карасева, Е. Л. Татевосян, В. А. Бабич,
М. М. Тарноруцкий*

Ценные физико-химические свойства полиоксигидретиленов (ПОЭ) и его растворов все более привлекают внимание исследователей к изучению полидисперсности и методов определения его молекулярного веса. Молекулярно-весовое распределение (МВР) ПОЭ с $M = (3-7) \cdot 10^6$ не изучено, а относительно определения молекулярного веса вискозиметрическим методом в литературе имеются противоречивые данные. Разными авторами [1] получены различные константы уравнения $[\eta] = KM^a$ для растворов ПОЭ в бензоле.

Настоящая работа посвящена изучению МВР полиоксигидретиленов, синтезированного на различных катализитических системах, и определению констант в уравнениях $[\eta] = KM^a$ и $S = K'M^\gamma$ для растворов ПОЭ в бензоле.

Экспериментальная часть

ПОЭ получали полимеризацией оксиэтилена в присутствии катализитического комплекса триизобутилалюминий — диметилглиоксим (ТИБА + ДМГ), амида кальция (АК) и смеси амида с амидалкоголятом кальция (ААК) [2].

Исследованы образцы в диапазоне $M = (0,15-9,0) \cdot 10^6$. Характеристическую вязкость растворов определяли на вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0,5 и длиной 100 мм при 25°. Эксперименты по седиментации проводили на ультрацентрифуге модели E типа Beckman при скорости вращения ротора 44770 об/мин. Применили концентрации полимера в бензоле 0,1—0,5 г/дл, в воде — 0,02—0,06 г/дл. Светорассеяние измеряли на фотогениодиффузометре Sofica при $\lambda = 5460 \text{ \AA}$; инкремент показателя преломления — на рефрактометре ИРФ-23.

Результаты и их обсуждение

Зависимость константы седиментации ПОЭ от молекулярного веса известна только для водных растворов: $S = 1,26 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,41}$ [3]. В связи с этим для изучения МВР методом скоростной седиментации использовали водные растворы ПОЭ. Расчет МВР проводили по методу [4]. Полученные из анализа кривых распределения средние значения молекулярных весов приведены в таблице.

Характеристика образцов ПОЭ

Образец, №	Катализитическая система	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-6}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
1	ТИБА — ДМГ	3,92	4,64	5,4	1,18
2	То же	0,88	1,63	2,3	1,84
3	ААК	0,89	1,95	2,88	2,19
4	ААК	1,9	2,67	3,57	1,4
5	АК	1,95	2,71	3,62	1,38

На рис. 1 пунктиром линиями показаны наиболее вероятные функции распределения, рассчитанные по формуле

$$q_w(M) = \frac{\alpha^{k+2}}{\Gamma(k+2)} \cdot M^{k+1} \cdot e^{-\alpha M} [5],$$

где $\Gamma(k+2)$ — γ -функция, α — обратный среднечисленный вес растущих цепочек, k — параметр полидисперсности. Теоретические и экспери-

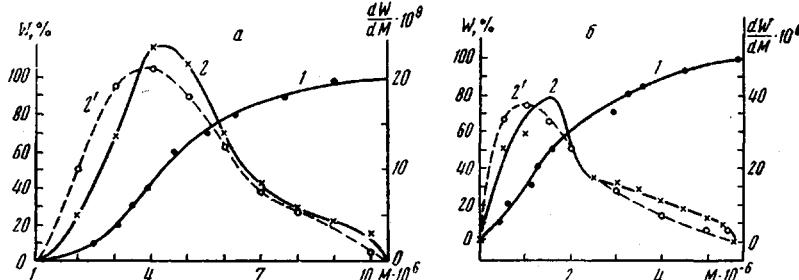


Рис. 1. Интегральные (1) и дифференциальные кривые МВР (2, 2') образцов ПОЭ:

a — синтезирован на катализитической системе ТИБА + ДМГ, b — на системе ААК,
 $2'$ — теоретическая кривая при $\alpha = 1,19 \cdot 10^{-6}$, $k = 3,53$ (a) и $\alpha = 1,07 \cdot 10^{-6}$, $k = -0,187$ (b)

ментальные кривые сходны по характеру. Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс полимеризации протекает с участием реакций обрыва и передачи цепи. Исследование кинетики полимеризации показа-

ло, что на начальной стадии полимеризация происходит по типу «живых» цепей, затем, когда конверсия достигает 25—30 %, наступает запределивание: молекулярный вес остается постоянным, в то время как конверсия увеличивается до 80—90 %. Изученные образцы имеют равновесное распределение по молекулярным весам. Зависимость МВР от применяемой при синтезе катализитической системы не наблюдается.

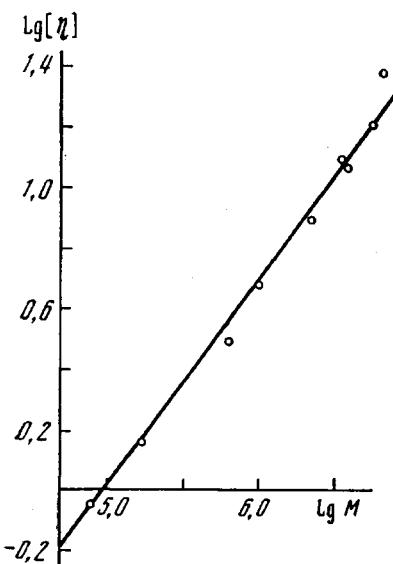


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифма характеристической вязкости растворов ПОЭ в бензole при 25° от логарифма молекулярного веса

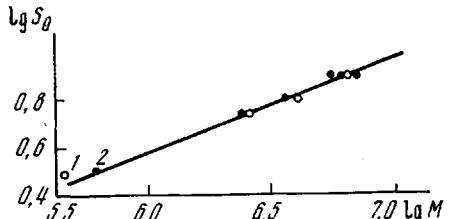


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость логарифма константы седиментации образцов ПОЭ от логарифма молекулярного веса. S_0 определяли в растворах в бензоле, M рассчитывали по формуле Флори — Манделькерна (1) и определяли по светорассеянию растворов в метаноле (2)

Изучение МВР показало достаточную однородность ПОЭ высокого молекулярного веса, что согласуется с литературными данными [3]. В связи с этим образцы для установления констант K и a уравнения $[\eta] = KM^a$ не фракционировали. Величины молекулярных весов рассчитывали по уравнению Флори — Манделькерна [6]. Правомочность этого уравнения

доказана Бэйли [3]. Для растворов ПОЭ в бензоле установлено (рис. 2) следующее соотношение: $[\eta]_{25^\circ} = 3,53 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,685}$. Это уравнение близко к приведенному в [1] ($K = 3,97 \cdot 10^{-4}$ и $a = 0,686$). Сравнение молекулярных весов, рассчитанных по найденному нами и приведенному в [1] уравнениям, показывает, что только первое дает значения, удовлетворяющие неравенству $\bar{M}_n > \bar{M}_{S_n}$ [7] (\bar{M}_n — средневязкостный, \bar{M}_{S_n} — молекулярный вес, рассчитанный по [6]).

Рассчитан коэффициент Флори для неидеальных растворителей согласно уравнению $\Phi(\epsilon) = 2,86 \cdot 10^{21} \cdot (1 - 2,63 \epsilon + 2,86 \epsilon^2)$ [4]. Параметр ϵ , характеризующий величину объемных эффектов, можно определить из соотношения $1/2 + 3\epsilon/2 = a$, где a — показатель степени в уравнении $[\eta] = KM^a$. Вычислены величины: $\epsilon_{C_6H_6} = 0,126$ и $\Phi(\epsilon)_{C_6H_6} = 2,04 \cdot 10^{21}$. По уравнению $[\eta] = \Phi(\epsilon)(\bar{n}^2)^{1/2}/M$ определена величина $(\bar{n}^2) = 2800 \text{ \AA}$ для образца с $M = 4,1 \cdot 10^6$ (в бензole).

С использованием экспериментальных данных по седиментации и светорассеянию растворов ПОЭ установлена зависимость между константой седиментации в бензоле и молекулярным весом. На рис. 3 представлены результаты для образцов ПОЭ в диапазоне молекулярных весов $(0,45 - 7,0) \cdot 10^6$; получено уравнение $S = 2,10^{-16} \cdot M^{0,38}$. Для проверки полученного экспериментального значения эта величина была рассчитана из зависимости $3/2 \gamma + a/2 = 1$ [8], где $a = 0,685$. Вычисленное значение $\gamma = 0,438$ достаточно близко к определенному экспериментально.

Поступила в редакцию
28 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Miller, C. C. Price, J. Polymer Sci., 34, 161, 1959; C. Rossi, V. Mognasco, J. Polymer Sci., 58, 978, 1962; J. Mi noiga, T. Kasuya, S. Kawamura, A. Nakano, J. Polymer Sci., 5, A-2, 125, 1967; J. Allen, C. Booth, C. G. Hurst, Polymer, 8, 393, 1967.
2. С. П. Черканов, Э. В. Альтергот, М. М. Тарноруккий, Н. Б. Колосова, В. А. Гребенщикова, Авт. свид. 264691, 1969; Бюлл. изобретений, 1970, № 9.
3. F. E. Bailey, R. W. Callard. J. Appl. Polymer Sci., 1, 56, 1959.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
5. С. Я. Френкель, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 435, 1961.
6. L. Mandelkern, P. Flory, J. Chem. Phys., 20, 1392, 1952.
7. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
8. H.-G. Elias, Makromolek. Chem., 122, 264, 1969.

УДК 541.64 : 542.64

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА АДГЕЗИЮ РАЗЛИЧНЫХ ПО СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

*Ю. С. Малошук, Т. П. Неугодова, Р. А. Сорокина,
С. С. Волоцкий*

В последние годы были опубликованы результаты исследований, позволивших установить корреляцию между совместимостью и прочностью адгезионных соединений полимеров [1, 2]. Совместимость полимеров характеризовали при этом разностью величин параметров растворимости полимеров. По мере уменьшения этой разности значения адгезионной прочности возрастили.