

УДК 541.64:542.61

ИСКЛЮЧЕННЫЙ ОБЪЕМ ДИХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИСТИРОЛА
В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ*В. Е. Эскин, Н. А. Андреева, Т. Н. Некрасова*

Исследовано влияние полярности растворителя и мономерного звена полимера на исключенный объем в поли-2,5- и поли-3,4-дихлорстиrola (П-2,5-ДХС и П-3,4-ДХС), а также их неполярного аналога — поли-2,4-диметилстиrola. Обнаружено, что полярность связей в мономерных звеньях П-2,5-ДХС и П-3,4-ДХС (и различие в положении этих связей) по-разному сказывается на величине β этих полимеров в растворе.

В последнее время все более обоснованной становится точка зрения, согласно которой общепринятая теория растворов полимеров [1] пригодна лишь для описания поведения неполярных полимеров в неполярных растворителях. Диполь-дипольное взаимодействие может приводить к ориентации полярных (или поляризуемых) молекул растворителя в ближайшем окружении полярного звена полимерной цепи, что должно более или менее существенно изменять энтропию смешения сравнительно с той же величиной для неполярного полимера.

В работе [2] был предложен способ учета влияния дипольных взаимодействий на термодинамические свойства полимерных растворов. В основе экспериментального изучения роли дипольных взаимодействий лежит сопоставление свойств полярных и неполярных полимеров со сходной структурой мономерного звена. Удобная модель для такого сопоставления — дихлорпроизводные полистирола, у которых состав (и объем) боковых групп цепи одинаков, но разное положение атомов хлора в фенильном ядре обеспечивает (как мы увидим ниже) достаточное различие свойств в растворе.

Данная работа посвящена изучению свойств поли-3,4-дихлорстиrola (П-3,4-ДХС) и поли-2,5-дихлорстиrola (П-2,5-ДХС) в различных растворителях сравнительно с поли-2,4-диметилстиrolом (ПДМС).

Использовали те же образцы П-2,5-ДХС и П-3,4-ДХС, что и в работах [3, 4]. Образец ПДМС получали радикальной полимеризацией мономера в бензole при 60° с перекисью бензоила *. Фракционирование полимеров осуществляли методом дробного осаждения из растворов. Для определения молекулярного веса фракций M_w измеряли их светорассеяние в бутилацетате при 20° с помощью фотозелектрического прибора ФПС-2, используя методику двойной экстраполяции. Инкремент показателя преломления dn/dc растворов в бутилацетате ($\lambda=546 \text{ нм}$) составлял 0,167; 0,177 и 0,191 для П-2,5-ДХС; П-3,4-ДХС и ПДМС соответственно.

Характеристическую вязкость растворов определяли с помощью вискозиметров типа Оствальда с временем течения растворителей — 52—74 сек.

Результаты измерения M_w и $[\eta]$ для П-2,5-ДХС, П-3,4-ДХС и ПДМС представлены в таблице значениями коэффициентов K_η и a в уравнении Куна — Марка — Хаувинка

$$[\eta] = K_\eta M^a \quad (1)$$

* Авторы благодарят А. А. Токареву (ВНИИНефтехим, г. Ленинград) за предоставление мономера 2,4-диметилстиrolа, Г. А. Андрееву и А. В. Меркурьеву (ИВС АН СССР) за проведение полимеризации.

Результаты определения некоторых параметров исследованных полимеров

Полимер	$M_w \cdot 10^{-5}$	Растворитель	$K_\eta \cdot 10^3$, $\text{см}^2/\text{г}$	a	$K_b \cdot 10^3$, $\text{см}^2/\text{г}$	$B \cdot 10^{28}$	$\beta \cdot 10^{24}$	$\beta_e \cdot 10^{24}$	
								найдено	вычислено
ПДМС	2,5—0,3	Толуол	0,26	0,82	3,7	17,6	30,6	—	—
		Диоксан	2,11	0,62	6,0	4,8	8,4	—	—
		Бутилацетат	1,02	0,68	5,3	6,9	12,0	—	—
		<i>n</i> -Дихлорбензол	0,49	0,77	4,85	14,8	25,8	—	—
П-2,5-ДХС	26—2,0	Толуол * (21°)	0,74	0,73	6,9	8,7	26,1	4,5	0
		Диоксан **	0,49	0,69	5,3	1,3	3,8	4,6	0
		Бутилацетат	2,2	0,55	4,2	0,4	1,2	10,8	0
П-3,4-ДХС	7,7—1,1	<i>n</i> -Дихлорбензол	8,9	0,49	7,8	-0,2	-0,6	26,4	0
		Бутилацетат	1,2	0,65	5,4	2,9	8,7	3,3	56
		<i>n</i> -Дихлорбензол	0,6	0,70	4,9	5,0	15,0	10,8	140

* По данным [6], обработанным нами. ** По данным [7], обработанным нами.

Величину $K_b = \Phi(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$, где \bar{h}_0^2 — средний квадрат невозмущенных размеров клубков, Φ — коэффициент в соотношении Флори — Фокса

$$[\eta] = \Phi(\bar{h}_0^2)^{1/2}/M, \quad (2)$$

определяли по методу Штокмайера — Фиксмана [5], экстраполируя график зависимости $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$ к $M^{1/2} = 0$ согласно уравнению

$$[\eta]/M^{1/2} = K_b + 0,51\Phi BM^{1/2} \quad (3)$$

Наклон кривой $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$ позволяет определить величину исключенного объема β монозвена макромолекул в растворе, поскольку $B = \beta/M_0^2$ (M_0 — молекулярный вес сегмента или звена макромолекулы). Кривые $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$ для исследованных полимеров в различных растворителях приведены на рис. 1.

Для П-2,5-ДХС и ПДМС значения β были сопоставлены также в диоксане с привлечением данных работы [7]. Поскольку в работе [7] были использованы высокомолекулярные фракции П-2,5-ДХС ($M_w > 5 \cdot 10^5$), для определения K_b и B в диоксане применяли уравнение Берри [8]

$$[\eta]^{1/2}/M^{1/4} = K_b^{1/2} + 0,42K_b^{1/2}\Phi BM/[\eta], \quad (4)$$

в области как малых, так и больших эффектов. Действительно, зависимость $[\eta]^{1/2}/M^{1/4} = f(M/[\eta])$ для высокомолекулярных фракций П-2,5-ДХС носит прямолинейный характер (рис. 2). Отметим, что для ПДМС определение значения K_b и B из уравнений (3) и (4) приводит к хорошо совпадающим результатам. Найденные по кривым рис. 1 K_b , B и β приведены в таблице.

Прежде чем перейти к обсуждению данных, полученных в этой работе, заметим, что исследование влияния полярности мономерного звена полимера на исключенный объем β было предпринято в работе [9] для поли-*n*-хлорстиrola (ПХС) и поли-*n*-бромстиrola (ПБС). В качестве неполярного полимера в [9] для сравнения использованы поли-*n*-метилстиrol, объем боковой группы которого очень близок к таковому у первых двух полимеров (в нашей работе для той цели использовали ПДМС). В работе [9] было установлено, что термодинамические свойства толуола резко ухудшаются (β падает) для полярных полимеров. В количественном отношении полученные в [9] результаты вполне согласуются с теорией [2]. В то же время можно отметить влияние специфичности заместителя в полистироле (ПС): дипольный момент звена ПХС и ПБС практически одинаков (1,70 и 1,73 дебай), однако если для ПХС в толуоле объемные эффекты еще заметны ($\beta \approx 10 \cdot 10^{-24}$), для ПБС они близки к нулю ($\beta \approx 2 \cdot 10^{-24}$).

Из таблицы следует, что для ряда ПДМС — П-2,5-ДХС — П-3,4-ДХС в слабополярных растворителях (толуол, диоксан) наблюдается поведение, согласующееся с предсказаниями теории [2]. Для дихлорзамещенного ПС, имеющего нулевой суммарный момент звена (П-2,5-ДХС), β незначительно отличается от таковой для ПДМС. Для дихлорзамещенного ПС, имеющего большой суммарный момент звена (~2,3 дебай) — П-3,4-ДХС, — уменьшение β за счет дипольных взаимодействий столь велико, что $\beta < 0$ и П-3,4-ДХС в этих растворителях не растворим (при 20°).

При переходе к полярному растворителю — бутилацетату — последовательность изменения свойств тех же полимеров иная: для П-3,4-ДХС зна-

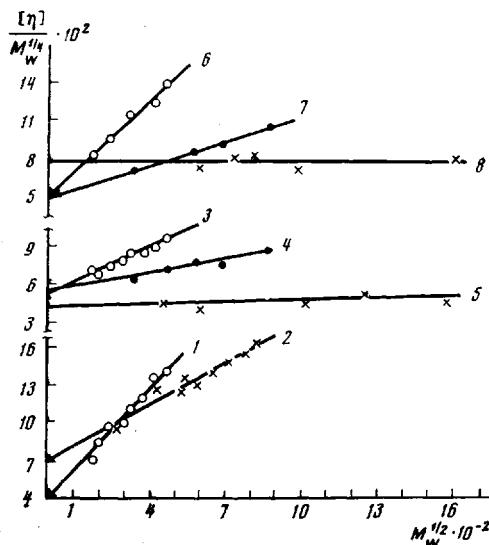


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $[\eta]/M_w^{1/2}$ от $M_w^{1/2}$ для ПДМС (1, 3, 6), П-2,5-ДХС (2, 5, 8) и П-3,4-ДХС (4, 7) в толуоле (1, 2); бутилацетате (3—5); *n*-дихлорбензоле (6—8)

Рис. 2. Зависимость $[\eta]^{1/2}/M_w^{1/4}$ от $M_w/[\eta]$ для ПДМС (1) и П-2,5-ДХС (2) в диоксане

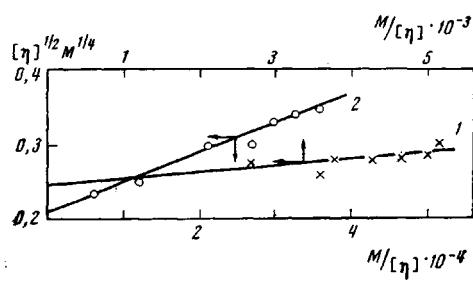


Рис. 2

чение β лишь на 25% меньше, чем для П-2,4-ДМС, тогда как для П-2,5-ДХС она меньше на порядок. Согласно [2], значение β для полярного полимера в растворе можно представить в виде разности

$$\beta = \beta_0 - \beta_e, \quad (5)$$

где β_0 — исключенный объем для неполярного полимера с равным объемом мономерного звена V_0 , а β_e определяется дипольными взаимодействиями и вычисляется по формуле

$$\beta_e = \frac{4\pi^2}{3V_0} \varepsilon^2 \left(\frac{n^2 + 2}{2\varepsilon + n^2} \right)^4 \frac{\mu^2}{3kT} \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \frac{\alpha}{A} \right), \quad (6)$$

где μ — дипольный момент мономерного звена; n — показатель преломления полимера; ε — диэлектрическая постоянная растворителя; α — поляризуемость мономерного звена

$$\alpha = \frac{3V_0}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (7)$$

а коэффициент A равен

$$A = \frac{(2\varepsilon + 1)(n^2 + 2)}{3(2\varepsilon + n^2)} \quad (8)$$

Величину n полимера можно вычислить из соотношения

$$dn/dc = \bar{v}(n - n_0), \quad (9)$$

где \bar{v} — парциальный удельный объем полимера в растворителе с показателем преломления n_0 . Используя для П-3,4-ДХС в бутилацетате значения

$dn/dc = 0,177$ и $\bar{v} = 0,678$, получаем $n = 1,65$ ($n_0 = 1,394$). Если использовать для П-3,4-ДХС значение $\mu = 2,26$ дебай, характерное для *o*-дихлорбензола, а $V_0 = 195 \cdot 10^{-24}$ вычислить как произведение $\bar{v} M_0$ (M_0 — молекулярный вес монозвена), можно получить по формулам (6)–(8) $\beta_e = 56 \cdot 10^{-24}$. Из таблицы видно, что уменьшение β для П-3,4-ДХС в бутилацетате по сравнению с ПДМС ($3,3 \cdot 10^{-24}$) значительно меньше вычисленного β_e . В то же время для П-2,5-ДХС, в звене которого векторная сумма дипольных моментов связей С—Cl близка к нулю ($\mu \approx 0$) и $\beta_e \approx 0$, уменьшение β сравнительно с ПДМС больше, чем у П-3,4-ДХС. Эти расхождения измеренных эффектов с вычисленными по формуле (6) связаны, по-видимому, с наличием в монозвене П-3,4-ДХС и П-2,5-ДХС двух сильно полярных связей С—Cl. В отличие от явления диэлектрической поляризации, где существенна векторная сумма $\Sigma \mu$ отдельных моментов монозвена, локальная ориентация молекул растворителя, ответственная за β_e , должна происходить вблизи связи С—Cl. В зависимости от конкретного расположения двух полярных связей в монозвене они могут взаимно усиливать ориентацию молекул растворителя или затруднять ее. Из полученных результатов можно сделать предварительный вывод о том, что близкое расположение полярных связей (П-3,4-ДХС) ослабляет общий эффект, далекое (П-2,5-ДХС) — усиливает.

Характер изменения β_e П-3,4-ДХС и П-2,5-ДХС сравнительно с ПДМС сохраняется и в *n*-дихлорбензоле (таблица). Молекулы этого растворителя как целое неполярны ($\Sigma \mu = 0$, низкая величина ϵ), однако на эффекте их ориентации вблизи полярных звеньев полимера также должно сказываться наличие сильно полярных связей С—Cl. Заметим, что вычисляемая по (6) β_e для П-3,4-ДХС в *n*-дихлорбензоле составляет $\sim 140 \cdot 10^{-24}$, тогда как измеренное уменьшение сравнительно с ПДМС $\sim 11 \cdot 10^{-24}$.

Если для ПДМС имеет место обычная корреляция между значениями β в том или ином растворителе и значением показателя a в уравнении (1) (таблица), то для П-2,5-ДХС такого соответствия нет. Исключенный объем П-2,5-ДХС в диоксане почти на порядок меньше, чем в толуоле, тогда как значения a в этих растворителях очень близки: 0,73 и 0,69 (таблица). Вероятно, что и в этом случае проявляется наличие нескольких полярных связей СО в молекуле диоксана.

Обращает также на себя внимание факт различия параметра невозмущенных размеров K_e для П-3,4-ДХС и П-2,5-ДХС: в *n*-дихлорбензоле K_e больше для П-2,5-ДХС, в бутилацетате — для П-3,4-ДХС (таблица).

Таким образом, полярность связей в мономерных звеньях П-3,4-ДХС и П-2,5-ДХС и различие в положении этих связей сказывается на величине β этих полимеров в растворе. Однако развивающаяся в работе [2] теория, учитывающая влияние дипольных взаимодействий на величину β и применимая к «простым» полярным полимерам (поли-*n*-хлорстиrol, поли-*n*-бромстиrol [9]), для «сложных» полярных полимеров (типа П-3,4-ДХС или П-2,5-ДХС) не дает количественного согласия с опытом и нуждается в дальнейшей доработке с учетом распределения зарядов в монозвене полимера и молекуле растворителя.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
2. H. Yamakawa, S. A. Rice, R. Corneliusen, L. Kotin, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1759, 1768, 1963.
3. В. Е. Эскин, К. З. Гумаргалиева, Высокомолек. соед., **2**, 265, 1960.
4. В. Е. Эскин, Л. Н. Андреева, Высокомолек. соед., **3**, 435, 1961.
5. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polym. Sci.*, **C1**, 137, 1963.
6. Э. В. Фрисман, Л. Ф. Шалаева, Докл. АН СССР, **101**, 907, 1955.
7. В. Е. Эскин, Т. И. Волков, Высокомолек. соед., **5**, 614, 1963.
8. G. C. Berry, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1338, 1967.
9. Y. Noguchi, A. Aoki, G. Tanaka, H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2651, 1970.