

УДК 541.64:539.2

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОНФОРМАЦИЯ
МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИХЛОРОПРЕНА
В СМЕШАННЫХ θ-РАСТВОРИТЕЛЯХ**

A. B. Геворкян, Л. X. Симонян

Изучено влияние состава и температуры бинарной смеси θ -растворителей (диоксан – циклогексан) на размеры и гидродинамические свойства макромолекул полихлоропрена. Установлено, что несоответствие в невозмущенных размерах молекул полихлоропрена в смешанных θ -растворителях обусловливается большими значениями свободной энергии смещения низкомолекулярных жидкостей (или параметром χ_{12}), обуславливающими вклад (возмущение) в межмолекулярное взаимодействие дальнего порядка и не исчезающим даже при условии $T=\theta$.

Несмотря на многочисленные экспериментальные данные по структуре и свойствам макромолекул в растворах (в том числе и в θ -условиях [1, 2]), проблема специфического влияния растворителя на конформацию макромолекул в невозмущенном состоянии, т. е. на близкодействие в полимерной цепи, все еще остается актуальной и нуждается в дальнейших детальных исследованиях.

Как показывает эксперимент, внутримолекулярные взаимодействия полимерной цепи, зависящие только от структуры и определяющие невозмущенные размеры макромолекул, оказались зависящими от природы растворителя. Иначе говоря, невозмущенные размеры макромолекул, в особенности в смешанных растворителях, в действительности оказались возмущенными влиянием растворителя. При этом разными авторами были предложены различные объяснения изменения $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ от θ -температуры [3–9]; теоретически этот вопрос рассматривали в [10–12].

В недавно опубликованной работе [13] несоответствие в невозмущенных размерах макромолекул авторы связывают со вторым членом (возмущением) параметра дальнодействия, который не исчезает даже при условии равенства нулю второго вироидального коэффициента. Это возмущение оценено в работе [13] с учетом второго члена уравнения объемных эффектов как по Флори – Орофино [14]

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \xi_1 M^{1/2} + \xi_2 \quad (1)$$

$$\xi_1 = (9/2\pi)^{1/2} (\bar{v}^2/v_1 N) (\bar{h}_0^2/M)^{-1/2} \left(\frac{1}{2} - \chi^0 \right); \quad (2)$$

$$\xi_2 = (3^{1/2}/\pi)^3 (\bar{v}^3/v_1 N^2) \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{-3} \left(\frac{1}{3} - \chi' \right), \quad (3)$$

так и по Штокмайеру – Фиксману [15]

$$\alpha^3 - 1 = B_1 M^{1/2} + B_2, \quad (4)$$

где χ' – возмущение термодинамического параметра межмолекулярного взаимодействия полимер – растворитель, обусловленное концентрационной зависимостью последнего:

$$\chi = \chi^0 + \chi' \Phi_2. \quad (5)$$

В случае смешанных растворителей различие в значениях $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ вряд ли можно объяснить только вкладом параметра межмолекулярных взаимодействий низкомолекулярных компонентов χ_{12} в уравнении [16, 17]

$$\tilde{\chi} = U_1 \chi_{13} + U_2 \chi_{23} - U_1 U_2 \chi_{12} \quad (6)$$

Учет тройных взаимодействий приводит для эффективного параметра $\tilde{\chi}$ к следующему соотношению [13]:

$$\tilde{\chi} = U_1 (\chi_{13}^0 + \chi_{13}' \Phi_3) + U_2 (\chi_{23}^0 + \chi_{23}' \Phi_3) - U_1 U_2 [\chi_{12} - 2\chi_T (1 - \Phi_3)], \quad (7)$$

где $\chi_T = (\gamma/2)\chi_{12}$; $0 < \gamma < 1$ – параметр тройных взаимодействий.

В данной работе на примере растворов полихлоропрена исследовано влияние состава и

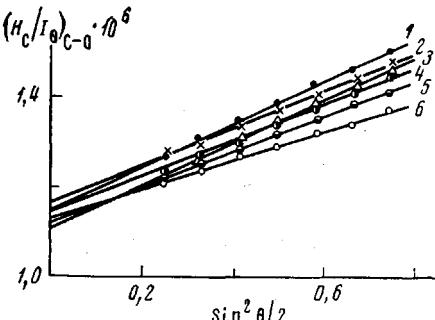


Рис. 1

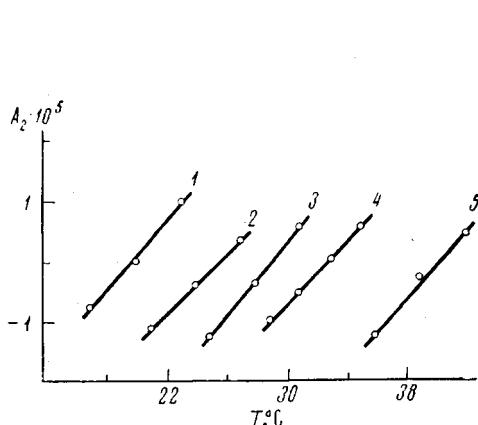


Рис. 2

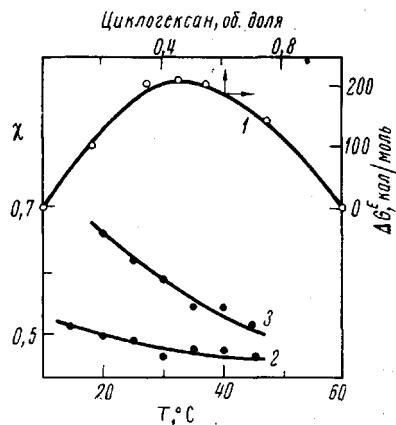


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость $(H_c/I)_c=0$ от $\sin^2 \theta/2$ для фракции 2 ПХ в растворе диоксана, циклогексана и их смесях: 1 – 3 : 2, 2 – 4 : 1, 3 – 1 : 1, 4 – 1 : 0, 5 – 2 : 3, 6 – 0 : 1

Рис. 2. Температурная зависимость A_2 растворов фракции 5 ПХ в области θ -точек для бинарных смесей диоксана с циклогексаном: 1 – 4 : 1, 2 – 3 : 2, 3 – 1 : 1, 4 – 2 : 3, 5 – 1 : 4

Рис. 3. Избыточная свободная энергия смешения ΔG_f^E диоксана с циклогексаном в зависимости от состава (1) и температурная зависимость параметра χ для растворов ПХ (2, 3) в диоксане и циклогексане соответственно

температуры бинарной смеси двух θ -растворителей на размеры и гидродинамические свойства ряда фракций в растворах. Преимущество такого подбора бинарных смесей заключается в том, что оба компонента бинарной смеси являются θ -растворителями для полихлоропрена (ПХ) [18, 19], и поэтому возможно проследить влияние только θ -температуры на конформацию макромолекул в растворах, ибо химическая природа смешанного растворителя в принципе остается неизменной.

Исходный образец ПХ получен эмульсионной полимеризацией при 40° . В качестве регулятора длины молекулярной цепи использовали трет.додецилмеркаптан, в качестве инициатора – персульфат калия. Полимер очищали многократной экстракцией парами ацетона и последующим пересаждением из бензольного раствора метанолом. Очищенный полимер ($M_w = 3,8 \cdot 10^5$) расфракционирован на 12 фракций из 1%-ного

бензольного раствора метанолом при 20°. Монодисперсность фракций проверяли турбидиметрическим титрованием [20].

Молекулярные массы фракций и размеры макромолекул в смесях θ-растворителей определяли по интенсивности светорассеяния на круговой нефелометрической установке при неполяризованном монохроматическом пучке света с длиной волны $\lambda_0 = 5460 \text{ \AA}$. Значения инкремента показателя преломления ПХ в диоксане и циклогексане оказались совпадающими ($d\eta/dc = 0,140$). На рис. 1 приведены некоторые результаты измерений светорассеяния растворов ПХ в смешанных θ-растворителях.

Таблица 1

Значения \bar{M}_w и $[\eta]_0$ фракций ПХ в смеси диоксан — циклогексан

Фракция, №	$\bar{M}_w \cdot 10^{-8}$	[η] ₀ (dL/g) в смеси диоксан — циклогексан, об. доли						
		1:0	4:1	3:2	1:1	2:3	1:4	0:1
2	8,70	1,17	1,26	1,35	1,39	1,30	1,08	0,98
4	4,36	0,83	0,91	0,97	1,00	0,89	0,78	0,73
5	2,18	0,56	0,66	0,70	0,71	0,62	0,60	0,54
8	1,48	0,46	0,52	0,55	0,55	0,52	0,44	0,42
11	0,71	0,34	0,35	0,36	0,36	0,33	0,30	0,28

Таблица 2

Конформационные и термодинамические параметры молекул ПХ в смешанных θ-растворителях

U_1	$K \cdot 10^3$	α	$K_0^{\text{экспр}} \cdot 10^3$	σ^*	$\bar{x}_{\text{эксп}}$	\bar{V}^{**}	γ	$\left(\frac{1}{3} - \bar{x}'\right)$	$\xi_z \sim \Delta K_0$
1,0	1,23	0,500	1,24	1,32	0,500	0,80	—	—	—
0,8	1,20	0,51	1,32	1,35	0,498	0,79	0,88	0,196	0,065
0,6	1,15	0,52	1,39	1,37	0,496	0,81	0,86	0,296	0,098
0,5	1,05	0,53	1,40	1,37	0,495	0,80	0,90	0,314	0,104
0,4	1,33	0,50	1,29	1,34	0,498	0,81	0,88	0,292	0,096
0,2	1,47	0,50	1,17	1,30	0,500	0,79	0,89	0,202	0,067
0,0	1,12	0,50	1,09	1,27	0,510	0,81	—	—	—

* $\sigma = (\bar{h}^2)_0^{1/2} / (\bar{h}^2)^{1/2}$. ** Удельный парциальный объем полимера, определенный пикнометрически (см., например, [26]).

Характеристическую вязкость растворов определяли на модифицированном вискозиметре типа Уббелоде с висячим уровнем со временем истечения растворителя $t \sim 100$ сек. Поправку на кинетическую энергию, а также градиентную зависимость не вводили [21]. Очистку и приготовление растворов для измерений проводили согласно ранее описанной методике [22].

Значения θ-температур соответствующих составов определяли светорассеянием, интерполируя значение второго вириального коэффициента A_2 к нулю (рис. 2), что согласуется со значениями θ-температур, определенных из молекулярно-массовой зависимости критической температуры полного смешения полимера с растворителем турбидиметрическим титрованием.

Для определения свободной энергии смешения, а также термодинамического параметра взаимодействия низкомолекулярных компонентов между собой χ_{12} были измерены парциальные давления пара над раствором для всех составов по уравнению (см., например, [23])

$$\Delta G^E = RT \left\{ \sum_i X_i \left[\ln \left(\frac{P_i}{P_{0i}} \right)^{\text{эксп}} - \ln \left(\frac{P_i}{P_{0i}} \right)^{\text{нд}} \right] \right\}, \quad (8)$$

где X_i — мольная доля i -го компонента в смеси, которую определяли на основании результатов хроматографических и рефрактометрических измерений конденсата газовой смеси.

В случае системы полимер — низкомолекулярная жидкость параметры термодинамического взаимодействия χ_{13} и χ_{23} в зависимости от температуры (в окрестности θ-точек) определяли согласно [24]

$$\ln P_i/P_{0i} = \ln (1 - \varphi_3) + \varphi_3 + \chi_{i3} \varphi_3^2, \quad (9)$$

где $i=1, 2$, φ_3 – объемная доля полимера. Давления паров над раствором определяли на обычной вакуумной установке с капиллярным ртутным манометром. Некоторые из полученных таким способом термодинамических значений представлены на рис. 3.

В табл. 1 приведены результаты измерений светорассеяния и вязкости растворов фракций ПХ в смешанных θ -растворителях. Из полученных данных (рис. 4 и 5, табл. 2) можно заключить, что гауссова структура макромолекул ПХ в бинарных смесях θ -растворителей сохраняется. Она несколько искажена при средних соотношениях компонентов смешанного растворителя, что, очевидно, обусловлено большими значениями свободной энергии смешения $\Delta G^\circ/RT = -U_1 U_2 \chi_{12}$ диоксана с циклогексаном (рис. 3). С этими результатами хорошо коррелирует также зависимость невозмущенных размеров по-

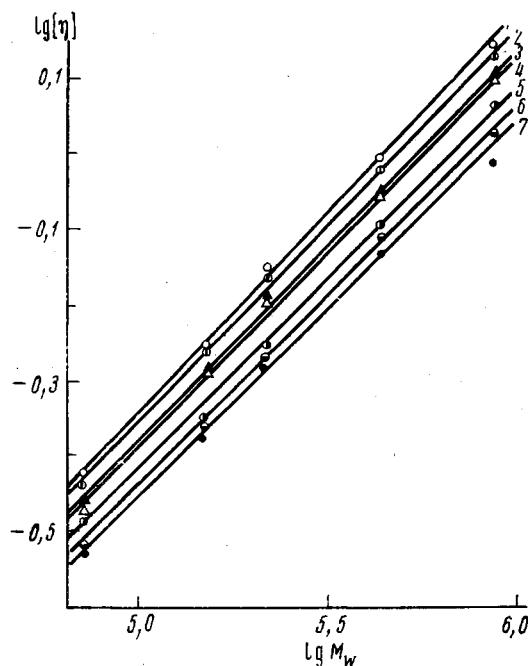


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg [\eta]_0$ от $\lg \bar{M}_w$ для растворов фракций ПХ в диоксане (5), циклогексане (7) и их смесях: 1 – 1 : 1, 2 – 3 : 2, 3 – 4 : 1, 4 – 2 : 3, 6 – 1 : 4

Рис. 5. Зависимость $[\eta] M^{-\frac{1}{2}}$ от $M^{\frac{1}{2}}$ для растворов фракций в диоксане (5), циклогексане (7) и их смесях: 1 – 1 : 1, 2 – 3 : 2, 3 – 2 : 3, 4 – 4 : 1, 6 – 1 : 4

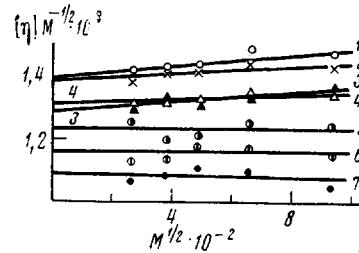


Рис. 5

лимерных клубков ПХ от состава смешанного растворителя. Следует, однако, иметь в виду, что полученные здесь размеры макромолекул ПХ являются кажущимися, поскольку, как оказалось, они зависят от межмолекулярного взаимодействия полимер – растворитель в θ -точке. Усиление межмолекулярных взаимодействий компонентов смешанного растворителя приводит к значительному отклонению $(\bar{h}^2)_0^{\frac{1}{2}}$ от аддитивности, при этом с уменьшением молекулярного веса это «возмущение» несколько сглаживается (рис. 6). На основании данных в бинарных системах ПХ – растворитель (циклогексан – 45,5°, диоксан – 14° и метилэтилкетон – 25° [19]) был оценен температурный коэффициент невозмущенных размеров молекул ПХ, значение которого в интервале 14–45,5° составляет $d \ln (\bar{h}^2)_0^{\frac{1}{2}} / dT = -2,45 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$.

Конформационные и термодинамические параметры молекул ПХ, вычисленные согласно уравнениям (3), (4) и (7), а также работе [25]

$$[\eta] M^{-\frac{1}{2}} = K_0 + 0,51 \Phi_0 B M^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

и

$$B = \bar{v}^2 / v_A N_A (1 - 2 \bar{\chi}),$$

представлены в табл. 2 (рис. 5).

Как видно из рис. 7, отклонение экспериментально определенных значений параметра K_0 от вычисленных с учетом параметра тройных взаимо-

действий χ_t , входящего в значение $(1/3 - \tilde{\chi}')$ уравнения (3), ощущимо только при средних соотношениях компонентов бинарной смеси растворителей. Таким образом, различие в $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ макромолекул ПХ в бинарной

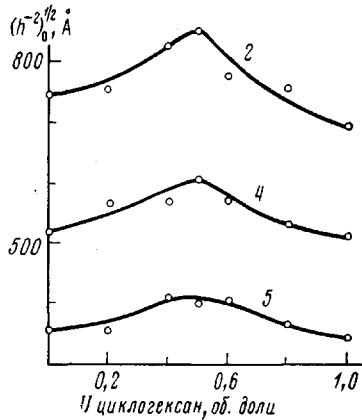


Рис. 6

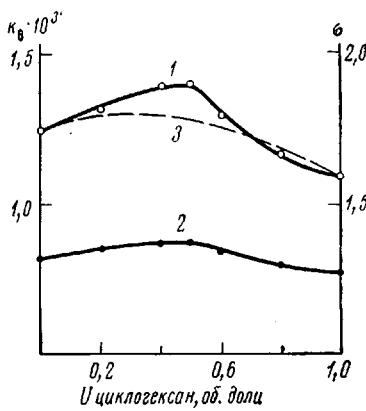


Рис. 7

Рис. 6. Невозмущенные размеры макромолекул ПХ $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ в зависимости от состава смеси θ -растворителей для различных фракций (номера фракций указаны у крикых)

Рис. 7. Зависимость конформационных параметров K_θ (1) и σ (2) от состава смеси θ -растворителей; теоретическое значение K_θ (3)

смеси θ -растворителей объясняется исключительно свободной энергией смешения низкомолекулярных жидкостей, обусловливающей вклад (возмущение) в параметры дальнодействия ξ_2 , не исчезающий даже при условии $T=0$.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт
полимерных продуктов

Поступила в редакцию
24 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворов полимеров «Наука», 1973.
2. А. В. Геворкян, Успехи химии, 41, 40, 1972.
3. J. M. G. Gowie, J. Polymer Sci., C 23, 267, 1968.
4. A. Dondos, H. Benoit, Macromolecules, 4, 279, 1971.
5. T. A. Orofino, J. Chem. Phys., 45, 4310, 1966.
6. H.-G. Elias, O. Etter, Makromolek. Chem., 89, 228, 1965.
7. Z. Tuzar, M. Bohdanesky, Collect. Czechosl. Chem. Com., 34, 289, 1969.
8. J. Pouchly, A. Zivny, K. Solk, J. Polymer Sci., C 23, 245, 1968.
9. M. Abe, H. Fujita, J. Phys. Chem., 69, 3263, 1965.
10. S. Lifson, I. Oppenheim, J. Chem. Phys., 33, 109, 1960.
11. W. Burchard, Makromolek. Chem., 50, 20, 1961.
12. A. Vrij, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1627, 1969.
13. J. Pouchly, D. Patterson, Macromolecules, 6, 465, 1973.
14. T. A. Orofino, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067, 1957.
15. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955; 36, 3123, 1962.
16. A. Dondos, H. Benoit, Europ. Polymer J., 6, 1439, 1970.
17. A. Dondos, D. Patterson, J. Polymer Sci., 5, A-2, 230, 1967.
18. А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 195, 1966.
19. K. Hanafusa, A. Teramoto, H. Fujita, J. Phys. Chem., 70, 4000, 1966.
20. Л. Х. Симонян, Е. С. Егаян, С. С. Авакян, А. В. Геворкян, Ж. прикл. химии, 46, 1837, 1975.
21. А. В. Геворкян, Арм. химич. ж., 19, 914, 1966.
22. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 75, 1966.
23. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Гостехиздат, 1956.
24. А. А. Тагер, Физическая химия полимеров, «Химия», 1968.
25. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
26. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, Заводск. лаб., 33, 1398, 1967.