

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ БРОМИРОВАННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА В РАСТВОРАХ

*Восканян Э.С., Гаспарян С.М., Геворкян А.В.,
Мелконян Н.К., Минасян Дж.М., Симонян Л.Х.*

Ранее нами было установлено, что полимераналогичные превращения изопреновых макромолекул в процессе хлорирования сопровождаются существенными изменениями конформационных свойств полимерных цепей и их однородности по ММР [1–3]. В продолжение исследований по целенаправленной модификации диеновых макромолекул в настоящей работе рассматривается структура и свойства разбавленных растворов бромированного полихлоропрена.

Следует указать, что в современной прикладной полимерной химии галогенированные каучуки широко используются как высокоэффективные адгезивы для крепления резин к металлу [4–7], обладая одновременно хорошей совместимостью с другими полимерными компонентами в растворах многокомпонентных систем. Поэтому важность исследования макромолекулярных характеристик, в значительной степени определяющих механические и реологические свойства вышеуказанных полимеров в блоке и в конечном итоге — области их применения, и их регулирования (с целью направленной модификации) очевидна.

Бромирование полихлоропрена (молекулярный вес $\bar{M}_w=5,9 \cdot 10^5$) проводили в 10%-ном растворе в тетрахлорметане при температуре 40° и соотношении каучука к брому 1 : 0,4, согласно работе [7]. Содержание связанного брома в конечном продукте ~16 вес.%. Полученный таким образом бромированный хлоропреновый каучук очищали многократным переосаждением из раствора в толуоле метиловым спиртом. Полученные образцы с $\bar{M}_w=3,3 \cdot 10^5$ фракционировали на 13 узких фракций методом дробного осаждения из 1%-ного раствора в бензоле метанолом. При этом элементный анализ на содержание галогена для фракций (выборочно) свидетельствует о нечувствительности системы растворитель — осадитель к составу превращенных макромолекул, т. е. фракционирование исходного бромированного кучука идет в основном по молекулярным массам. Молекулярные массы фракций определяли измерением интенсивности светорассеяния растворов в тетрахлорметане при 25° на фотоэлектрическом нефелометре типа «Sofica». Измерения проводили в неполяризованном монохроматическом пучке света с длиной волны $\lambda_0=5460$ Å. Инкремент показателя преломления и оптическая постоянная данной системы полимер — растворитель оказались равными $dn/dc=0,110$ и $H=0,75 \cdot 10^{-7}$ соответственно.

Характеристическую вязкость растворов определяли с помощью модифицированного вискозиметра типа Уббелоде со временем истечения растворителей $t \sim 100$ сек.

Очистку и приготовление растворов полимеров для измерения проводили согласно методике, описанной в работе [2].

Парциальный удельный объем \bar{v} , необходимый для вычисления термодинамического параметра межмолекулярного взаимодействия полимер — растворитель χ , определяли пикнометрически на основании соотношения [8]

$$\bar{v} = \frac{1}{\rho_0} \left(1 - \frac{m - m_0}{m_w} \right), \quad (1)$$

где ρ_0 — плотность растворителя; m и m_0 — массы раствора и растворителя в данном пикнометре соответственно; w — весовая доля полимера в растворе.

Характеристическую вязкость фракции полимера определяли в растворах в бензоле, хлороформе и тетрахлорметане при температуре 20°.

Результаты исследований молекулярных характеристик фракций полимера в растворах представлены в табл. 1.

Характер ММР, выявленный на основании результатов препаративного фракционирования (табл. 1), показан на рис. 1, из которого видно, что характер ММР при небольших степенях бромирования остается унимодальным, а между тем деструкция цепей полихлоропрена даже при таком количестве содержания в них атомов брома (16 вес.%) ощутима

Таблица 1

**Результаты фракционирования и молекулярные характеристики
бромированного хлоропренового каучука в растворах**

Фракция, M	Весовая доля полимера	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	[η], дЛ/г			$A_2 \cdot 10^4$, см ³ ·с ⁻² ·моль
			бензол	тетрахлорметан	хлороформ	
1	0,020	—	—	—	—	—
2	0,049	5,55	1,30	1,22	1,41	1,0
3	0,090	3,00	0,89	0,82	1,00	1,3
4	0,045	—	—	—	—	—
5	0,104	2,12	0,75	0,73	0,78	1,6
6	0,090	1,36	0,58	0,56	0,65	1,8
7	0,100	1,06	0,51	0,50	0,56	1,9
8	0,071	—	—	—	—	—
9	0,106	—	—	—	—	—
10	0,071	—	—	—	—	—
11	0,079	—	—	—	—	—
12	0,069	—	—	—	—	—
13	0,098	—	—	—	—	—

Таблица 2

**Конформационные и термодинамические параметры молекул
бромированного хлоропренового каучука в растворах**

Растворитель	$B \cdot 10^{27}$	χ	$K_0 \cdot 10^3$	\bar{v}	σ	$K \cdot 10^4$	a
Бензол	0,31	0,485	1,44	0,806	1,49	6,03	0,58
Тетрахлорметан	0,26	0,486	1,41	0,810	1,48	8,50	0,55
Хлороформ	0,53	0,475	1,50	0,784	1,51	5,25	0,60

(средневесовой молекулярный вес исходного образца полихлоропрена после бромирования уменьшается почти в 2 раза).

На рис. 2 приведена зависимость (в двойном логарифмическом масштабе) характеристической вязкости растворов фракций бромированного каучука от молекулярной массы \bar{M}_w в различных растворителях.

Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов позволяет для исследованных систем полимер — растворитель установить соотношения типа Марка — Куна — Хаувинка. Значения постоянных K и a приведены в табл. 2.

На рис. 3 приведена молекулярно-массовая зависимость второго вириального коэффициента A_2 для ряда фракций исследованного полимера в тетрахлорметане, которая описывается уравнением

$$A_2 = \text{const} \bar{M}_w^{-0,25} \quad (2)$$

Для количественной оценки конформационных и термодинамических свойств молекул бромированного каучука в растворах был использован метод графической экстраполяции вдали от θ -точки [9] (рис. 4).

$$[\eta] M^{-\frac{1}{2}} = K_0 + 0,51 \Phi_0 B M^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

где

$$B = \frac{\bar{V}^2 (1 - 2\chi_1)}{v_1 N_A} \quad (4)$$

(Φ_0 — универсальная постоянная Флори, равная в θ -точке $2,6 \cdot 10^{21}$ моль⁻¹ [8]; v_1 — мольный объем растворителя; N_A — число Авогадро).

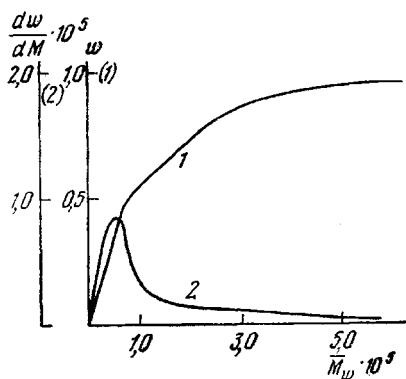


Рис. 1

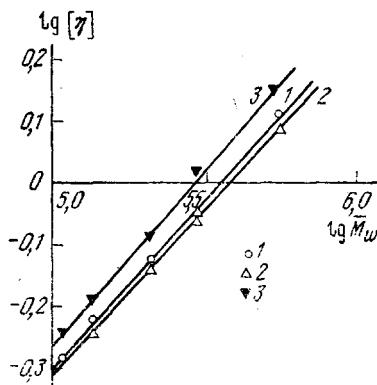


Рис. 2

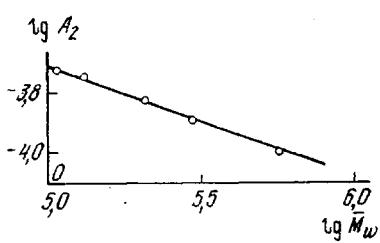


Рис. 3

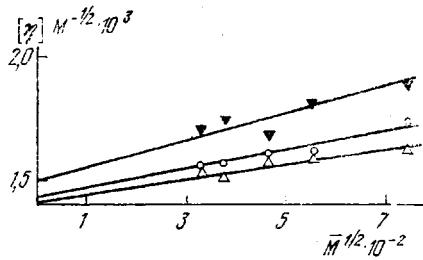


Рис. 4

Рис. 1. Характер ММР исходного образца бромированного полихлоропрена с $\bar{M}_w=3,3 \cdot 10^5$. Интегральная (1) и дифференциальная функция (2)

Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ для фракции бромированного полихлоропрена в растворах в бензоле (1), тетрахлорметане (2) и хлороформе (3)

Рис. 3. Зависимость $\lg A_2$ от $\lg \bar{M}_w$ для фракции бромированного полихлоропрена в растворах тетрахлорметана

Рис. 4. Зависимость $[\eta] \bar{M}^{1/2}$ от $\bar{M}^{1/2}$ для фракций в различных растворителях (обозначения точек как на рис. 2)

Значения термодинамических параметров межмолекулярного взаимодействия полимер — растворитель B и χ приведены в табл. 2. Здесь же приводятся значения конформационного параметра $K_\theta = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_\theta^2}{M} \right)^{1/2}$ для молекул полимера в растворах. При оценке размеров макромолекул $(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ}}^{1/2}$, соответствующих модели свободного вращения, было использовано уравнение [10] (см. также [11]),

$$(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ}}^{1/2} = 0,55 \sqrt{M} \text{ \AA} \quad (5)$$

Для сопоставления полученных данных по макромолекулярным характеристикам бромированного полимера с исходным полихлоропреном укажем, что усредненное значение (в различных растворителях) относительных невозмущенных размеров (или термодинамической гибкости молекулярной цепи) равняется $\sigma = \frac{(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}}{(\bar{h}^2)_{\text{св. вращ}}^{1/2}} = 1,37$, а термодинамический параметр межмолекулярных взаимодействий полимер — растворитель χ соответственно равняется 0,45 (в бензоле), 0,47 (в CCl_4) и 0,44 (в хлороформе) [12, 13].

Приведенные выше результаты показывают, что даже при сравнительно неглубоких степенях бромирования превращение диеновых макромолекул сопровождается значительным повышением жесткости макромолекулярных цепей, при этом для растворов бромированного каучука существенно (по сравнению с исходным полихлоропреном) падает термодинамическое средство полимер — растворитель.

Научно-производственное
объединение «Наирит»

Поступила в редакцию
3 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Симонян, А. В. Геворкян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, Арм. хим. ж., 26, 1040, 1973.
2. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, Высокомолек. соед., А16, 385, 1974.
3. К. А. Торосян, Л. Х. Симонян, Э. С. Восканян, Г. М. Мкрян, А. В. Геворкян, Уч. записки Ереванского госуниверситета, 1976, вып. 2, стр. 70.
4. Б. А. Догадкин, Химия эластомеров, «Химия», 1972.
5. Брит. пат. 930762, 1963; Chem. Abstrs., 60, 3199, 1964. Яп. пат. 4842475, 1973; РЖХим, 1974, 18C398.
6. Брит. пат. 1194883, 1970; Chem. Abstrs., 76, 75879, 1972.
7. Э. С. Восканян, Н. К. Мелконян, С. М. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 30, 349, 1977.
8. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, Заводск. лаб., 33, 1398, 1967.
9. W. Stokmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
10. H. Markovitz, J. Chem. Phys., 20, 868, 1952.
11. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245, 1966.
12. А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 157, 1966.
13. А. В. Геворкян, Кандидатская диссертация, Ереванский госуниверситет, 1966.

УДК 541(64+24)

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРДОВОГО ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДА

*Выгодский Я. С., Молодцова Е. Д., Виноградова С. В.,
Тимофеева Г. И., Павлова С.-С. А., Коршак В. В.*

Перспективным методом синтеза растворимых полиимидов является полициклоконденсация диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов в растворе, осуществляемая при высокой температуре в одну стадию [1]. Большой интерес представляет исследование ММР полимеров, синтезированных методом высокотемпературной полициклоконденсации, так как оно отражает весь комплекс сложных закономерностей процесса и позволяет получить ценную информацию о механизме образования и превращения макромолекул при синтезе. К сожалению, в литературе встречается мало данных о ММР полиимидов вообще и синтезированных указанным методом в частности.

Цель нашей работы заключалась в исследовании ММР растворимого полиимида (ПИ) с шестичленными нафтоиленимиидными циклами, полученного полициклоконденсацией 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталида (анилинфталеина (АФ)) и диангидрида нафтилин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (ДА) в растворителе.

