

УДК 541.64:532.77

**НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА *транс*-ПОЛИПИПЕРИЛЕНА  
В РАСТВОРАХ**

***Кошелева И. М., Мекеницкая Л. И., Соколова В. Л.,  
Степановская Н. Н.***

Методами осмометрии и вискозиметрии исследованы свойства растворов *транс*-полипиперилена. Значения характеристической вязкости в сопоставлении с величинами ММ и второго вириального коэффициента, а также исследование зависимости указанных характеристик от температуры свидетельствуют о том, что макромолекулы *транс*-полипиперилена образуют в растворе организованную структуру. В условиях разрушенной структуры определены коэффициенты уравнения Марка – Куна – Хаувинка для системы *транс*-полипиперилен ( $M=1 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5$ ) – толуол при  $25^\circ$  и среднем градиенте скорости сдвига, равном  $3000 \text{ c}^{-1}$ .

Пиперилен (пентадиен-1,3) образуется в значительных количествах в процессе синтеза основных мономеров, используемых в промышленности синтетического каучука. При полимеризации пиперилина получаются полимеры, содержащие 1,4-(*цис*, *транс*), 1,2-(*цис*, *транс*) и 3,4-звенья. Некоторые катализитические системы позволяют получать полимеры пиперилена, состоящие из однотипных звеньев.

Свойства полипипериленов в растворах изучены весьма мало. Величина ММ этого полимера обычно оценивается значением характеристической вязкости в бензоле или толуоле, и лишь в работе [1] для полипиперилена неизвестной структуры и неизвестного интервала ММ приведены константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка, составляющие  $a=0,76$  и  $K=1,86 \cdot 10^{-4}$  (растворитель – бензол,  $25^\circ$ ).

Данная работа посвящена исследованию свойств *транс*-полипиперилена методами осмометрии и вискозиметрии. Наряду с измерением среднечисленной  $\bar{M}_n$ , как одной из важнейших физико-химических характеристик вещества, были изучены зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  и второго вириального коэффициента  $A_2$  от  $\bar{M}_n$ , влияние градиента скорости сдвига  $g$  на величину  $[\eta]$ , а также влияние температуры на свойства растворов полипиперилена.

В качестве объектов исследования использовали *транс*-полимеры пиперилена, имеющие температуру стеклования  $T_c=-56-60^\circ$ . По ЯМР и ИК-спектров полипиперилены содержали  $>90\%$  1,4-*транс*-звеньев и небольшое количество 1,2-*транс*-звеньев, звенья других структур в полимерах отсутствовали. Для предотвращения возможности окисления в процессе исследования полимеры стабилизировали введением 1 вес.% неозона Д, что учитывалось при измерении ММ методом осмометрии. Определение среднечисленной  $\bar{M}_n$  проводили, используя усовершенствованный динамический способ измерения осмотического давления [2, 3]. Значения ММ исследованных полимеров находились в интервале от  $21 \cdot 10^3$  до  $395 \cdot 10^3$ . В качестве растворителя использовали толуол. Температура измерений, поддерживаемая с точностью  $\pm 0,003^\circ$ , составляла  $27,6^\circ$ . В работе применяли мембранны марки M115,33 фирмы «Sartorius Membranfilter GmbH» (Göttingen, BRD). При проведении измерений осмотическим методом определяли также вторые вириальные коэффициенты и содержание в образцах низкомолекулярных фракций. Присутствие в полимере фракций с малой ММ определяли по относительному уменьшению концентрации  $\Delta c/c$  раствора в процессе измерений одинаковой продолжительности по методике, описанной в работе [4]. При этом в отличие от работы [4] образцы до постоянного веса высушивали в вакууме при комнатной температуре.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли путем измерения кинематической вязкости в вискозиметре типа Остwaldса, для которого средний градиент скорости сдвига  $g$  составлял  $3000 \text{ c}^{-1}$ , а также в четырехшариковом вискозиметре, для которого средние градиенты скорости находились в пределах от 150 до  $600 \text{ c}^{-1}$ . Были использованы растворы с концентрациями, соответствующими соблюдению неравенства

$$1,1 \leq \eta_c / \eta_0 \leq 1,6$$

(1)

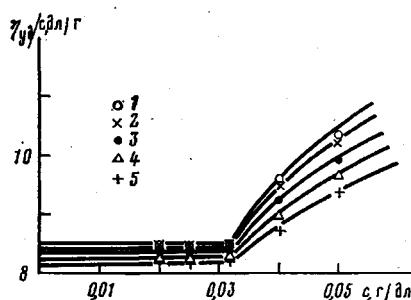


Рис. 1

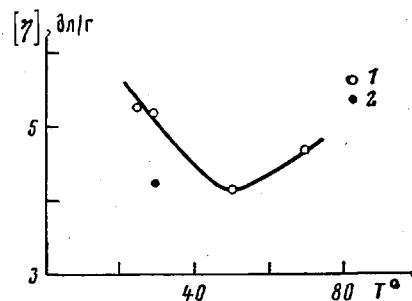


Рис. 2

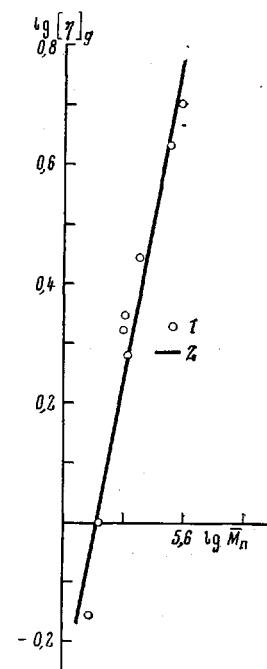


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{уд}/с$  от концентрации  $c$  для транс-полипирилена с  $M_n = 20 \cdot 10^3$  при градиентах скорости сдвига  $g$ : 150 (1), 200 (2), 300 (3), 400 (4), 500 (5)

Рис. 2. Температурная зависимость характеристической вязкости  $[\eta]_0$  транс-полипирилена с  $M_n = 152,6 \cdot 10^3$  (1), после нагревания и последующего охлаждения раствора (2)

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]_g$  транс-полипирилена от  $M_n$  из экспериментальных (1) и расчетных данных (2)

или

$$1,2 \leq \eta_c / \eta_0 \leq 1,9, \quad (2)$$

где  $\eta_c$  и  $\eta_0$  – вязкости раствора и растворителя [5].

Влияние температуры на характеристическую вязкость изучали в интервале от 25 до  $70^\circ$ , а также после нагревания растворов до  $70^\circ$  с последующим охлаждением до  $25^\circ$ . Для исследования влияния температуры на физико-химические характеристики полимера, получаемые методом осмометрии, измерения проводили при температурах, лежащих в интервале от 20 до  $40^\circ$ , а также нагревания растворов до  $70^\circ$ , выдерживания их при этой температуре в течение 3,5 ч и охлаждения до  $27,6^\circ$ .

Проведенные исследования показали (табл. 1), что второй вириальный коэффициент растворов полипирилена, как и следовало ожидать, уменьшается с ростом ММ образца.

В табл. 1 особое внимание обращает на себя соотношение, существующее между  $M_n$  и  $[\eta]$ . При увеличении ММ необычно резко возрастает характеристическая вязкость  $[\eta]_g$ , измеренная при высоком градиенте скорости ( $3000 \text{ с}^{-1}$ ).

Следует отметить, что определение  $[\eta]_g$  для образцов с малой ММ оказалось затруднительным вследствие аномального разброса экспериментальных точек при построении зависимости приведенной вязкости  $\eta_{уд}/с$  от концентрации  $c$ . Поэтому, параллельно с определением  $[\eta]_g$ , для некоторых образцов полипирилена была измерена характеристическая вязкость  $[\eta]_0$  путем определения  $\eta_{уд}/c$  при различных градиентах скорости сдвига и экстраполяции полученных данных к  $g \rightarrow 0$ . При этом было уста-

<sup>1</sup> Опыт показал, что температурный диапазон, в котором могут проводиться осмотические измерения, ограничен изменением свойств мембран в растворах, нагретых до температур, превышающих  $40^\circ$ . Установлено, что при  $40-50^\circ$  мембранны уплотняются, проницаемость их сильно снижается и они становятся не пригодными для работы.

новлено, что зависимость приведенной вязкости от концентрации для растворов, где  $\eta_c/\eta_0$  соответствует соблюдению неравенства (1), неодинакова. Это (в виде примера) иллюстрирует рис. 1, из которого видно, что до концентрации 0,03 г/дл величина  $\eta_{ud}/c$  постоянна и параметр Хаггинаса  $k'$  равен нулю, т. е. макромолекулы в проявлении гидродинамических свойств ведут себя подобно невзаимодействующим сплошным жестким частицам. В то же время отрезки, отсекаемые на оси ординат, определяющие характеристическую вязкость  $[\eta]_0$ , уменьшаются с ростом градиента скорости, что может быть вызвано ориентацией макромолекул в потоке. Выше концентрации 0,03 г/дл величина приведенной вязкости и параметр Хаггинаса резко увеличиваются с повышением концентрации и также зависят от градиента скорости, уменьшаясь с его ростом. Такой эффект указывает на то, что в растворе при  $c \geq 0,03$  г/дл, очевидно, возникает структура, которая

Таблица 1

**Физико-химические свойства *trans*-полипиперилена**

$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$[\eta]_g$ , дл/г	$[\eta]_0$ , дл/г	$(\Delta c/c = 55 \text{ мин})$ , $\% (\Delta t = 55 \text{ мин})$	$A_2 \cdot 10^4$ , моль·см <sup>3</sup> /г <sup>2</sup>
21,3	—	5,8	4,40	9,3
100,8	0,7	7,2	0,95	3,7
116,7	1,0	—	0	3,4
155,9	2,2	5,3	0,65	3,8
156,8	2,1	6,7	0	3,0
167,0	1,9	—	0	2,9
197,5	2,8	—	0	2,7
329,2	4,5	—	0,30	0,2
395,1	5,0	6,8	0	0,3

разрушается с ростом градиента скорости. Образованием структуры в растворах полипиперилена может быть также объяснено резкое возрастание  $[\eta]_0$  с увеличением  $\bar{M}_n$  (табл. 1) и необычно сильное увеличение вязкости растворов, которое наблюдается при незначительном повышении их концентрации.

В связи с тем, что при больших разбавлениях растворов часто имеют место завышенные значения  $[\eta]_0$  [6], основные результаты определения этой величины были получены при использовании растворов полипиперилена с концентрациями, превышающими 0,03 г/дл, в интервале для  $\eta_c/\eta_0$ , отвечающем соотношению (2). Выше указывалось, что величина  $\eta_{ud}/c$  зависит от градиента скорости сдвига (рис. 1). Поэтому для определения  $[\eta]_0$  экстраполяцию  $\eta_{ud}/c = f(g)$  к условию  $g \rightarrow 0$  проводили для каждой концентрации отдельно и только после этого строили зависимость  $(\eta_{ud}/c)_{g \rightarrow 0} = f(c)$ . Полученные таким способом значения  $[\eta]_0$  приведены в табл. 1. Из этих данных видно, что  $[\eta]_0$ , в отличие от  $[\eta]_g$ , практически не зависит от ММ полипиперилена. При этом  $[\eta]_0$  имеет высокие значения, в основном составляя 7 дл/г, значительно превышающие величины  $[\eta]_g$ <sup>2</sup>. Заниженные значения  $[\eta]_g$  обусловлены, очевидно, разрушением существующей в растворе структуры. Различие между  $[\eta]_0$  и  $[\eta]_g$  особенно резко выражено для образцов с относительно низкой ММ. Если для полипиперилена с  $\bar{M}_n = 395 \cdot 10^3$   $[\eta]_0/[\eta]_g = 1,4$ , то для образца с  $\bar{M}_n = 101 \cdot 10^3$   $[\eta]_0/[\eta]_g = 10,3$ . Отсюда следует, что разрушение структуры в растворах полипиперилена происходит тем легче, чем меньше его ММ. Казалось бы, что в связи с более легким разрушением структуры в растворах для образцов с малой ММ определение для них зависимости  $\eta_{ud}/c = f(c)$  не должно представлять трудность, которая, как указывалось выше, имеет место. Можно предположить, что на определение  $\eta_{ud}/c = f(c)$  ока-

<sup>2</sup> Использование в качестве растворителя гексана вместо толуола не влияет на определяемое значение  $[\eta]_0$  для образца с  $\bar{M}_n = 101 \cdot 10^3$ ;  $[\eta]_0$  в гексане составляет 7,1 дл/г.

зывает влияние конформация макромолекул, которая, по-видимому, зависит от ММ полипиперилена.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно также, что для исследованных образцов полипиперилена относительное уменьшение концентрации растворов в процессе осмотических измерений  $\Delta c/c$  в большинстве случаев равно или близко к нулю. Это указывает на практически полное отсутствие в исследованных образцах низкомолекулярных фракций с ( $MM < 35 \cdot 10^3$ ).

Для изучения структурных особенностей макромолекул полипиперилена в растворах были исследованы зависимости характеристической вязкости  $[\eta]_0$  и  $M_n$  от температуры на образце с  $M_n = 152,6 \cdot 10^3$ . Из полученных результатов, приведенных в табл. 2 и на рис. 2, видно, что нагревание

Таблица 2

Влияние температуры на свойства *транс*-полипиперилена

$T^\circ$	$(\Delta c/c \text{ при } \Delta t = 55 \text{ мин}) \cdot \%$	$A_2 \cdot 10^4, \text{ моль} \cdot \text{см}^3/\text{г}^2$	$M_n \cdot 10^{-3}$
21,0	0,61	2,78	151,3
27,6	0,65	3,82	155,9
	0,58 *	2,63 *	155,9 *
37,7	0,62	4,14	147,4

\* Определения проведены после термической обработки растворов.

растворов до  $40^\circ$  приводит к увеличению второго вириального коэффициента  $A_2$ , а характеристическая вязкость  $[\eta]_0$ , измеренная практически в таком же температурном интервале, как и  $A_2$ , с ростом температуры уменьшается. Эти данные свидетельствуют о том, что при повышении температуры до  $\sim 50^\circ$  происходит изменение во взаимодействии между макромолекулами полипиперилена и растворителя, приводящее к нарушению структуры в растворе. Как видно из рис. 2, на кривой, отражающей зависимость  $[\eta]_0 = f(T)$ , в области  $50^\circ$  наблюдается минимум, который соответствует, очевидно, состоянию разрушенной структуры. Дальнейшее повышение температуры до  $70^\circ$  приводит к возрастанию  $[\eta]_0$ , что может быть обусловлено изменением состояния макромолекул полипиперилена в растворе, возникающем при разрушении структуры. Из рис. 2 видно также, что значение  $[\eta]_0$  после охлаждения растворов, нагретых до  $70^\circ$ , становится ниже первоначального. Наряду с этим величина  $A_2$  после термической обработки растворов также уменьшается (табл. 2). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в растворах полипиперилена при нагревании до  $70^\circ$  происходят, вероятно, такие структурные изменения, которые не восстанавливаются при их охлаждении.

Из табл. 2 следует, что величина  $M_n$  для полипиперилена, в отличие от  $A_2$  и  $[\eta]_0$ , не зависит от температуры и от предварительной термообработки растворов. Постоянство значения  $M_n$ , определяемой при разных температурных режимах эксперимента, а следовательно, независимость ее от структуры растворов, позволяет сделать вывод и о независимости числа молекул полипиперилена в растворах от их структурных особенностей. Таким образом, если макромолекулы полипиперилена в растворах образуют агрегаты, то те структурные изменения, которые происходят при нагревании, определяются не разрушением таких агрегатов и тем более не деструкцией макромолекул, а, очевидно, связаны с изменениями внутриагрегатной и внутримолекулярной организации молекул полипиперилена.

Как установлено выше, для растворов полипиперилена свойственно структурообразование. В связи с этим определение зависимости  $[\eta] = f(M_n)$  для полипиперилена оказалось возможным лишь в условиях, когда характеристическую вязкость измеряли при конечных градиентах скорости, достаточных для разрушения структуры. В таких условиях за-

висимость  $\lg[\eta] = f(\lg \bar{M}_n)$ , позволяющая определить коэффициенты уравнения Марка — Куна — Хаувинка, была установлена для интервала ММ от  $1 \cdot 10^5$  до  $4 \cdot 10^5$ , представляющего практический интерес, поскольку полипирилены обычно характеризуются ММ указанного порядка. Такие коэффициенты, вычисленные методом наименьшей суммы квадратов, для системы *транс*-полипирилена ( $M=1 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5$ ) — толуол при  $25^\circ$  и среднем градиенте скорости сдвига 3000  $\text{с}^{-1}$  оказались равными:  $a=1,367$ ,  $K=0,00135 \cdot 10^{-4}$ . Таким образом, зависимость для исследованной системы имеет вид

$$[\eta]_s = 0,00135 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{1,367}$$

Как следует из рис. 3, экспериментальные точки близко расположены по отношению к расчетной прямой  $\lg[\eta]_s = f(\lg \bar{M}_n)$ , что свидетельствует о достаточной однородности исследованных образцов по ММ. При этом, как указывалось в табл. 1 и 2, в исследованных образцах практически отсутствуют фракции с  $\bar{M}_n < 35 \cdot 10^3$ .

Следует обратить особое внимание на высокое значение коэффициента  $a$ , которое свидетельствует о том, что макромолекулы полипирилена или агрегаты из них даже в растворах с разрушенной структурой имеют жесткую палочкообразную форму. Это позволяет сделать предположение, что в растворах полипирилена, находящихся в своем обычном структурированном состоянии, возможно образование организованной структуры.

Наличие структуры в растворах полипирилена естественно влияет и на величину коэффициента  $K$ . Малая величина этого коэффициента отражает резкое изменение характеристической вязкости  $[\eta]_s$  при незначительном изменении ММ (рис. 3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1976, с. 68.
2. Bruss D. B., Stross F. H. *Analyt. Chem.*, 1960, v. 32, № 11, p. 1456; *J. Polymer Sci.*, 1961, v. 55, № 161, p. 381; *J. Polymer Sci. A*, 1963, v. 1, № 7, p. 2439.
3. Кошелева И. М., Кусаков М. М. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 4, с. 656; Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 12, с. 2801.
4. Кошелева И. М., Гембцик П. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 380.
5. Fox T. G., Fox J. C., Flory P. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, v. 73, № 5, p. 1901, 1909.
6. Gundian S., Kapur S. *Makromolek. Chem.*, 1960, B, 42, № 2, S. 127.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
19.II.1981

#### SOME PROPERTIES OF *trans*-POLYPIPERYLENE IN SOLUTIONS

*Koшeleva I. M., Mekenitskaya L. I., Sokolova V. L.,  
Stefanovskaya N. N.*

#### Summary

The properties of *trans*-polypiperylene solutions have been studied by osmometry and viscometry methods. Basing on the values of intrinsic viscosity and molecular mass and the second virial coefficient as well as on the dependence of these characteristics on temperature the formation of organized structure of *trans*-polypiperylene molecules in solution was concluded. In conditions of destroyed structure the coefficients of the Mark-Kuhn-Hawink equation were found for the system *trans*-polypiperylene ( $MM=1 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5$ ) — toluene at  $25^\circ$  and the average gradient of shear rate being equal to  $3000 \text{ s}^{-1}$ .