

УДК 541.64:535.7

**ТЕРМО- И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ХЛОР- И ХЛОРСУЛЬФОПОЛИЭТИЛЕНА**

Панчешникова Р. Б., Троицкая Т. А., Монаков Ю. Б.,
Минскер К. С.

Хлорированный и хлорсульфирированный ПЭ и их фракции, полученные дробным осаждением, изучены методами вискозиметрии и светоотражения. Установлены параметры уравнения Марка – Куна – Хаувинка в ТГФ и циклогексаноне. Макромолекулы изученных эластомеров обладают высокой термодинамической гибкостью и образуют в растворе гауссовые непроницаемые клубки.

Хлорированный (ХПЭ) и хлорсульфирированный (ХСПЭ) ПЭ широко используют в виде растворов для производства пленок и покрытий, однако их термо- и гидродинамические свойства в растворах практически не изучены [1, 2].

Цель настоящей работы — изучение термо- и гидродинамических свойств наиболее широко используемых промышленных образцов ХПЭ с содержанием хлора 40 мол. % и ХСПЭ с содержанием хлора и серы 35 и 1,75 мол. % соответственно.

Таблица 1
Некоторые характеристики исследуемых фракций ХПЭ и ХСПЭ

Полимер	$M_w \cdot 10^{-5}$	$[\eta]$, дл/г		K_X	
		ТГФ	ЦГ	ТГФ	ЦГ
ХПЭ	—	2,28	—	0,30	—
	7,52	2,15	1,68	0,30	0,41
	5,47	1,81	1,48	0,31	0,39
	—	1,77	—	0,31	—
	4,01	1,63	1,38	0,30	0,42
	3,17	1,40	1,16	0,34	0,39
	—	1,17	—	0,32	—
	—	1,01	—	0,31	—
	1,20	0,79	0,67	0,33	0,41
	0,71	0,67	0,59	0,33	0,42
	—	0,58	—	0,30	—
	0,55	0,50	0,43	0,32	0,40
	—	0,48	—	0,30	—
ХСПЭ	2,23 *	1,12	0,92	0,33	0,42
	3,52	1,70	1,40	0,38	0,41
	2,62	1,45	1,07	0,39	0,40
	—	1,09	—	0,39	—
	—	1,04	—	0,36	—
	0,99	0,94	0,94	0,37	0,39
	—	0,82	—	0,40	—
	0,58	0,73	0,57	0,38	0,40
	—	0,60	—	0,36	—
	—	0,55	—	0,38	—
	0,42	0,41	0,38	0,37	0,41
	—	0,36	—	0,37	—
	1,34 *	1,01	0,76	0,36	0,42

* Нефракционированный образец.

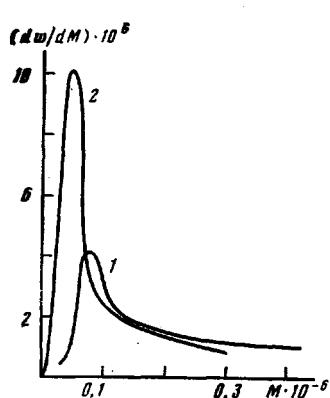


Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР ХПЭ (1) и ХСПЭ (2)

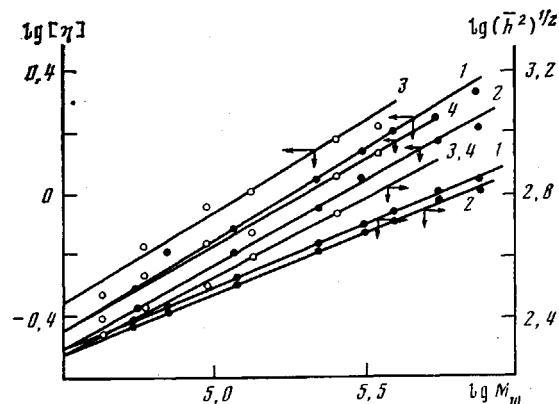


Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ и $\lg (h^2)^{1/2}$ от $\lg M_w$ для фракций ХПЭ (1, 2) и ХСПЭ (3, 4) в ТГФ (1, 3) и ЦГ (2, 4)

Образцы ХПЭ-40 и ХСПЭ-35 фракционировали методом дробного осаждения при 293 К с использованием смеси растворителей толуол — гексан. Потери при фракционировании не превышали 5—7% при получении 11—13 фракций из ХПЭ и ХСПЭ. Средний состав фракций определяли элементным анализом.

Вискозиметрические измерения проводили в растворе ТГФ и циклогексанона (ЦГ) при $298 \pm 0,05$ К в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при концентрациях полимеров в растворе 1,0—0,15 г/дл. Соответствующие значения характеристической вязкости $[\eta]$ и констант Хаггинаса K приведены в табл. 1.

M_w фракций ХПЭ и ХСПЭ определяли методом светорассеяния на приборе ФПС-3 по методике [3] в вертикально поляризованном свете с длиной волны 546 нм в интервале углов 30—150° для пяти концентраций раствора. Инкремент показателя преломления dn/dc ХПЭ и ХСПЭ находили в ТГФ с помощью рефрактометра Пульфриха PR-2 фирмы «Carl Zeiss Jena», значения dn/dc соответственно равны 0,1033 и 0,1067. M_w узких фракций полимеров рассчитывали методами Зимма и Дебая [3, 4]. Используемые растворители обеспыливали многократной перегонкой, а растворы фракций полимеров очищали центрифугированием и фильтрованием через стеклянные фильтры.

Степень полидисперсности оценивали из зависимостей ММ от кумулятивной весовой доли фракций [4].

Среднеквадратичный размер клубков в хорошем растворителе оценивали, согласно [5], из соотношения

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

где $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$ [6].

В табл. 1 приведены характеристики фракций полимерных продуктов. Видно, что фракционирование ХПЭ и ХСПЭ привело к разделению полимеров по ММ. Соответствующие фракции с узким ММР имели идентичный в пределах ошибки эксперимента ($\pm 5\%$) состав. Для образцов ХПЭ и ХСПЭ характерно достаточно узкое унимодальное распределение (рис. 1).

Логарифмы измеренных значений $[\eta]$ фракций, нанесенные на график как функции логарифмов соответствующих M_w (рис. 2), дают в исследуемом интервале ММ прямолинейную зависимость. Путем обработки графического материала (рис. 2) методом наименьших квадратов полу-

Таблица 2

Параметры уравнений $[\eta] = KM^\alpha$; $(h^2)^{1/2} = K'M^m$ и значение величины сегмента Куна A для ХПЭ и ХСПЭ при 298 К *

Полимер	$K \cdot 10^4$	α	K'	m	a	σ	A, A
ХПЭ	6,92; 10,6	0,60; 0,55	0,73; 0,96	0,53; 0,51	1,06; 1,01	2,14	17,5
ХСПЭ	10,72; 14,13	0,58; 0,54;	0,60; 0,60	0,55; 0,55	1,09; 1,01	2,08	18,0

* Первая цифра — в ТГФ, вторая — в ЦГ.

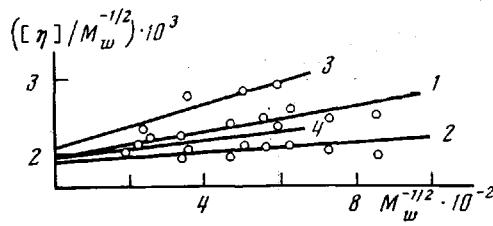


Рис. 3. Зависимость $[\eta]M_w^{-1/2}$ от $M_w^{-1/2}$ для ХПЭ (1, 2) и ХСПЭ (3, 4) в ТГФ (1, 3) и ЦГ (2, 4)

чены значения параметров K и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка, приведенные в табл. 2.

Найденные параметры a в уравнении $[\eta] = KM^a$ свидетельствуют о том, что макромолекулы ХПЭ и ХСПЭ образуют в ТГФ и ЦГ гауссовые непроницаемые клубки. Зависимости среднеквадратичных размеров клубков от ММ представлены в билогарифмических координатах рис. 2. Видно, что соотношение между $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и ММ имеет вид

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = K' M^m$$

Параметры K' и m представлены в табл. 2.

Комбинация уравнений Марка – Хаувинка $[\eta] = KM^a$ и Флори – Фокса $[\eta] = \Phi(\bar{h}^2)^{1/2}/M$ дает соотношение

$$(\bar{h}^2)^{1/2} \sim M^{(1+a)/3}$$

Для ХПЭ и ХСПЭ $(\bar{h}^2)^{1/2} \sim M^{0.5-0.6}$, что характерно для полимеров с гауссовым распределением в хорошем растворителе. Эта зависимость согласуется с результатами рис. 2, полученными непосредственным определением размеров клубка.

Следует отметить, что величина a в ЦГ обычно ниже, чем в ТГФ. Последнее свидетельствует о том, что ТГФ – термодинамически более хороший растворитель для изученных эластомеров по сравнению с ЦГ. С этим фактом коррелируют также большие значения $[\eta]$ и меньшие – констант Хаггинса в ТГФ (табл. 1, 2). Отклонение величины a от 0,5, вероятно, связано с наличием объемных эффектов в изучаемых системах. Поэтому для оценки равновесной гибкости цепей ХПЭ и ХСПЭ привлечено экстраполяционное уравнение Фиксмана – Штокмайера для гибкочепных полимеров, основанное на модели гауссова непроницаемого клубка [5, 7]

$$[\eta] M^{1/2} = K_0 + 0.5 B M^{1/2},$$

где B – параметр дальнодействия.

С помощью этого уравнения были получены значения параметра невозмущенных размеров K_0 (рис. 3). Следует отметить, что рассматриваемые зависимости линейны в изучаемой области изменения ММ.

Значения K_0 были использованы для расчета степени набухания α , величины сегмента Куна A и стерического фактора σ , характеризующего степень заторможенности внутреннего вращения цепи с учетом известных уравнений

$$\alpha = (\bar{h}^2)^{1/2} / (\bar{h}_0^2)^{1/2},$$

где \bar{h}_0 – невозмущенные размеры макромолекул, оцененные с помощью уравнений Флори [8]: $\bar{h}_0^2/M = (K_0/\Phi)^{1/3}$

$$\sigma = \frac{M_0^{1/2} K_0^{1/2}}{3.08 \cdot 10^{-8} \Phi^{1/3}} \quad [5]$$

$$A = \frac{M_0}{\lambda} \left(\frac{K_0}{\Phi} \right)^{1/3} \quad [9],$$

где $\lambda=2,5$ Å – длина проекции мономерного звена; M_0 – молекулярная масса мономерного звена. Полученное значение величины сегмента Куна A (табл. 2) для ХПЭ и ХСПЭ характерно для полимеров с гибкими макромолекулами. Результаты по определению σ (табл. 2) также свидетельствуют о термодинамической гибкости макромолекул ХПЭ и ХСПЭ. Следует отметить, что значения A и σ , оцененные в ТГФ и ЦГ, не различаются, что свидетельствует об идентичном поведении эластомеров в этих растворителях. Значения степени набухания $\alpha>1$ (табл. 2) согласуются с ранее сделанным выводом о хорошем качестве растворителей ТГФ и ЦГ. Таким образом, гидро- и термодинамические свойства позволяют заключить, что макромолекулы ХПЭ и ХСПЭ обладают термодинамической гибкостью и образуют в растворе гауссовые непроницаемые клубки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Takanozi Saito, Kinya Yamaguchi. Polymer*, 1974, v. 15, № 4, p. 219.
2. Третьякова Н. М., Космодемьянский Л. В., Романова Р. Г. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 438.
3. Шагенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Инструкция по методам определения молекулярно-весового распределения. М.: Гос. комитет по химии при Госплане СССР, 1963.
4. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
6. Flory P., Fox Y. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 5, p. 1904.
7. Тимофеева Г. И., Молодцова Е. Д., Ронова И. А., Павловская С. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 286.
8. Flory P. Y. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., Acad. Press, 1953.
9. Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, v. 1, p. 137.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
23.V.1984

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

THERMODYNAMIC AND HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF CHLORO- AND CHLOROSULFOPOLYETHYLENE

Pancheshnikova R. B., Troitskaya T. A., Monakov Yu. B., Minsker K. S.

S u m m a r y

Chlorinated and chlorosulfated PE and their fractions prepared by fractional precipitation have been studied by viscometry and light scattering methods. The parameters of the Mark-Kuhn-Houwink equation in THF and cyclohexanone are found. The macromolecules of elastomers under study have the high thermodynamic flexibility and form Gaussian unpermeable coils in solution.