

«Невозмущенные размеры» молекул статистических сополимеров в бинарных смесях растворителей

А. В. ГЕВОРКЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных материалов,
Ереван 7, Арм. ССР

Поступила в редакцию 5 августа 1970 г.

В работе исследуется влияние природы и температуры Θ -растворителей на «невозмущенные размеры» молекул статистического сополимера хлоропрен—дихлорбутадиен ($X_A = 0,6$) на основании измерений характеристической вязкости полимергомологического ряда в различных бинарных смесях.

Установлено, что природа бинарных смесей растворителей (в данном случае их полярность) не влияет на гауссовую структуру сополимера в «невозмущенном состоянии» ($[\eta]_\Theta \sim M^{1/2}$).

Полученные результаты свидетельствуют, что увеличение Θ -температуры $\sim 50^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению «невозмущенных размеров» в среднем на 15%. Это обусловлено значительной чувствительностью близкодействия к изменению температуры, хотя влияние дополнительных взаимодействий между разнородными звеньями в цепях сополимера на $(\bar{h}^2)_\Theta^{1/2}$ совершенно незначительно.

Показано, что зависимость «невозмущенных размеров» молекул СПХДХБ от молекулярного веса в бинарных смесях удовлетворительно аппроксимируется известным соотношением *Штокмайера—Фиксмана*.

The effect of temperature and the nature of Θ -solvents on the “unperturbed dimensions” of a statistic chloroprene—dichlorbutadiene copolymer ($X_A = 0.6$) on the basis of the intrinsic viscosity measurements in mixed solvents is studied.

The dependence of unperturbed dimensions of copolymer molecules upon the molecular weight is satisfactorily approximated by the *Stockmayer—Fixman* relation supposed for homopolymer solutions

$$[\eta] M^{-1/2} = K_\Theta + 0.51 \Phi_\Theta B M^{1/2}.$$

The Θ -temperature increase by about 50°C is found to result in an unperturbed dimension decrease in average by 15%. This is caused by the considerable sensitivity of the short-range interactions to temperature changes though the effect of additional interactions between different units of copolymer chains on $(\bar{h}^2)_\Theta^{1/2}$ is quite negligible.

No specific effect of mixed Θ -solvents (*i.e.* their polarity) on the gaussian structure of copolymer molecular coils in binary mixtures is observed ($[\eta]_\Theta \sim M^{1/2}$).

Согласно современным представлениям в Θ -состоянии, где осмотические силы оттапливания между растворенными молекулами полимера и растворителя компенсируются свертыванием молекулярных клубков из-за энергетической невыгодности контактов полимер—растворитель, устанавливаются «равновесные размеры» макромолекул, структура которых не возмущена влиянием растворителя [1, 2].

Однако, результаты, полученные в работах последних лет [3—8], свидетельствуют, что природа применяемых растворителей сказывается на «невозмущенные размеры» $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ макромолекул, и при этом не исключена также возможность искажения гауссовой структуры молекулярных клубков, т. е. в общеизвестном законе Марка—Куна—Хаувинка (М.—К.—Х.) $[\eta] = K M^a$ показатель в степени $a \neq 0,5$.

Как было показано в [9], различие в «невозмущенных размерах» $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ для молекул полистирола, при одной и той же Θ -температуре, может достигать вплоть до 20%.

В работе Шульца и Кирсте [10] была обнаружена весьма странная, на первый взгляд, зависимость $[\eta]_\theta$ с изменением Θ -температуры для фракции полиметилметакрилата ($\bar{M}_w = 2,1 \cdot 10^5$), в то время, как в сравнительно поздней работе Шульца и Бауманна [11] для фракции полистирола ($\bar{M}_w = 1,7 \cdot 10^5$) в семи из использованных восьми Θ -растворителей аналогичная зависимость вовсе и не проявляется.

Нечувствительность «скелетных размеров» молекул полихлоропрена к изменению Θ -температуры, обнаруженная нами ранее в [12], можно приписать большей термодинамической гибкости диеновой цепи 1,4 *транс*-конфигурации по сравнению с другими карбоцепными полимерами [13, 14].

Примечательно, что в недавно опубликованной работе Бенца и Дондоса [15], авторы делают предположение о существовании двух Θ -точек для растворов полимеров в бинарных смесях. Не оспаривая научную ценность этой работы, необходимо подчеркнуть определенную приближенность оценки Θ -состояния методом экстраполяции от неидеальных растворителей (метод Штокмайера—Фиксмана см. ниже) [16] при сравнении с другим методом его определения, в данном случае светорассеянием (интерполяцией температурной зависимости второго вириального коэффициента в разложении осмотического давления), несмотря на то, что в настоящее время метод Штокмайера—Фиксмана считается наиболее удачной экстраполяцией, вполне удовлетворительно аппроксимирующей реальную структуру полимеров в растворах [17]. Далее существование двух Θ -точек авторы объясняют проявлением селективных взаимодействий в бинарных смесях (избирательная адсорбция), что приводит также к искажению гауссовой структуры макромолекул даже при условии $A_2 = 0$.

Изложенное выше свидетельствует, что в области исследований конформаций макромолекул в «невозмущенном состоянии», в особенности если это бинарная смесь, имеется ещё много дискуссионного и спорного характера.

Так например, на основании совершенно недавно опубликованных данных [18, 19] Бенца с Дондосом делают вывод, что современная теория растворов полимеров, строго говоря, справедлива лишь в неполярных растворителях, где возможность их самоассоциации исключается.

Несомненно, что этот важный и интересный вопрос нуждается в дальнейших специальных исследованиях.

В данной работе рассматривается влияние природы и температуры растворителей на «невозмущенные размеры» молекул статистического сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном в растворах на основании измерений характеристической вязкости полимерных фракций в различных бинарных смесях.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследуемый образец представлял собой сополимер хлоропрена с дихлорбутадиеном, полученный методом эмульсионной полимеризации при 20°C со статистическим распределением звеньев в цепи ($X_A = 0,6$) [20]. Инициатором служил персульфат калия, регулятором длины цепи — третичный додецилмеркаптан.

Сополимер ($\bar{M}_w = 4,55 \cdot 10^5$), очищенный после многократной экстракции парами ацетона и переосаждения из бензольного раствора метанолом, был расфракционирован на II фракций в той же среде растворитель—осадитель, при 20°C. Часть выделенных фракций использована в настоящей работе.

Для исследования характеристической вязкости СПХДХБ в бинарных смесях, при одной и той же Θ -температуре, был использован другой полимергомологический ряд (из общего числа выделенных 10 фракций) с молекулярным весом исходного образца $\bar{M}_w = 4 \cdot 10^5$.

Молекулярные веса фракций определяли из измерений характеристической вязкости растворов в тетрахлорметане, используя полученное нами соотношение для данной системы полимер—растворитель [21]

$$[\eta] = 0,6 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,77}. \quad (1)$$

Характеристическую вязкость растворов определяли модифицированным вискозиметром типа Убеллоде со временем истечения для использованных растворителей $\tau \sim 100$ сек.

Очистку и приготовление растворов для измерений проводили согласно описанному ранее методу [22].

Поправки на кинетическую энергию и градиентную зависимость вязкости растворов не вводили [23].

Значение Θ -температуры определяли на основании зависимости критической температуры полного смешения полимера с растворителем (T_c) от молекулярного веса [1, 24]

$$T_c = \Theta \left(1 - \frac{b}{M^{1/2}} \right) \quad (2)$$

$$b = \left(\frac{V_1}{\bar{V}} \right)^{1/2} \psi_1,$$

где: \bar{V} — удельный парциальный объем полимера,

V_1 — молярный объем растворителя,

ψ_1 — энтропия смешения полимерной молекулы с растворителем.

Изменение размеров макромолекул в бинарных смесях растворителей фиксировалось по величине характеристической вязкости растворов $[\eta]_\theta$, которая согласно уравнению (3) более чувствительна, нежели асимметрия светорассеяния, пропорциональная \bar{h}^2

$$[\eta]_\theta = \Phi_0 \frac{(\bar{h}^2)_0^{3/2}}{M}. \quad (3)$$

С целью выяснения специфического влияния бинарных смесей растворителей (в данном случае электростатического характера) на конформацию макромолекул в «невозмущенном состоянии», было проведено измерение характеристической вязкости гомологического ряда $[\eta]_\theta$ в трех бинарных системах, при одной и той же Θ -температуре (25,4°C), исключая тем самым возможность изменения гибкости молекулярных цепей.

Таблица 1

Значения Θ -температур для СПХДХБ в бинарных смесях растворителей и параметр K_θ в них

Растворители	Состав (соотношение по объёму)	Θ , °C	$K_\theta \cdot 10^3$
хлороформ—ацетон	1,5 : 1	6,8	1,44
толуол—ацетон	1 : 1,25	21	1,26
бензол—метанол	4,7 : 1	38,5	1,02
тетрахлорметан— <i>n</i> -октан	1 : 1,15	59,2	0,83

Композиция бинарных смесей растворителей приводится ниже:

1. хлороформ—ацетон, 1,33 : 1, по объёму, $t = 25,4^\circ\text{C}$,
2. бензол—метанол, 5,18 : 1, по объёму, $t = 25,4^\circ\text{C}$,
3. тетрагидрофуран—*n*-октан, 1 : 1, по объёму, $t = 25,4^\circ\text{C}$.

Исследование температурной зависимости «невозмущенных размеров» молекул фракций СПХДХБ проводили в четырех растворителях, в температурном интервале 6,8—59,2°C.

Значения составов и Θ -температур, а также параметр $K_\theta = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{3/2}$ для молекул

СПХДХБ в бинарных смесях растворителей приводятся в таблице 1.

Зависимость (в двойном логарифмическом масштабе) характеристической вязкости растворов фракций СПХДХБ от молекулярного веса \bar{M}_v изображена на рис. 1 и 2. Кривые здесь, как и на последующих рисунках проводили методом наименьших квадратов.

Как видно из рисунка 1 зависимость M — K — X для бинарных смесей растворителей при 25,4°C описывается одной и той же прямой и имеет вид

$$[\eta]_\theta = 1 \cdot 10^{-3} \bar{M}_v^{0,50}. \quad (4)$$

Некоторое различие в значениях K_θ из уравнения (4) и приведенных в таблице 1 данных, объясняется тем, что при исследовании температурной зависимости $[\eta]_\theta$ был использован другой гомологический ряд.

Полученные данные свидетельствуют, что природа Θ -растворителей (в данном случае их полярность) не сказывается не только на гауссовой структуре макромолекул, но и на значениях «невозмущенных размеров» сополимера, между тем, как согласно результатам недавно законченной работы, для молекулярных цепей из однотипных звеньев хлоропрена [25] электростатическое взаимодействие полимер—бинарная смесь в значительной степени отражается на $[\eta]_\theta \sim (\bar{h}^2)_\theta^{3/2}$. Тот факт, что оно не проявляется в цепях СПХДХБ, по-видимому можно объяснить меньшей полярностью растворённых молекул сополимера, обусловленной преобладающей долей звеньев дихлорбутандиена 1,4 *транс*-конфигурации.

Исследование температурной зависимости характеристической вязкости фракций СПХДХБ в бинарных смесях растворителей показывает, что несмотря на то, что

в вышеуказанном температурном диапазоне сохраняется гауссовая структура молекулярных клубков, тем не менее наблюдается значительное уменьшение «невозмущенных размеров» с Θ -температурой (см. также [26]).

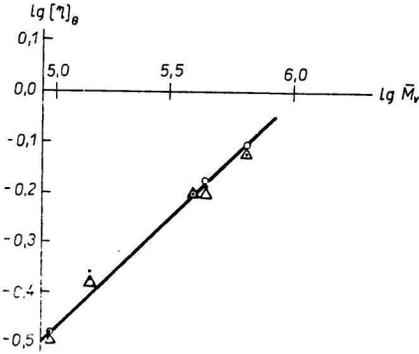


Рис. 1. Зависимость $\lg[\eta]_{\Theta}$ от $\lg \bar{M}_v$ для фракций СПХДХБ в бинарных смесях при Θ -температуре 25,4°C.

○ хлороформ—ацетон, 1,33 : 1, по объему;
● бензол—метанол, 5,18 : 1, по объему;
△ тетрахлорметан—*n*-октан, 1 : 1, по объему.

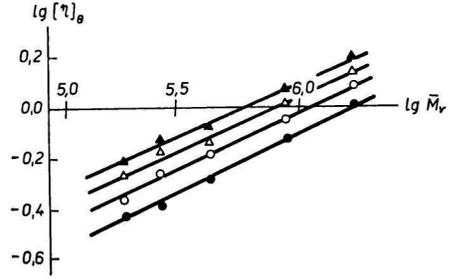


Рис. 2. Зависимость $\lg[\eta]_{\Theta}$ от $\lg \bar{M}_v$ для фракций СПХДХБ в смешанных растворителях.

△ хлороформ—ацетон, 1,5 : 1, по объему, 6,8°C; △ толуол—ацетон, 1 : 1,25, по объему, 21°C; ○ бензол—метанол, 4,7 : 1, по объему, 38,5°C; ● тетрахлорметан—*n*-октан, 1 : 1,15, по объему, 59,2°C.

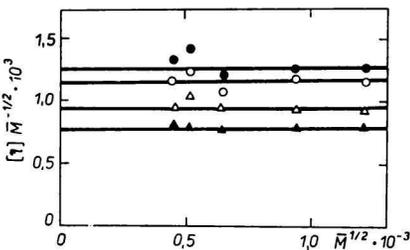


Рис. 3. Зависимость $[\eta] M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ для фракций СПХДХБ в смешанных растворителях.

● хлороформ—ацетон; ○ толуол—ацетон; △ бензол—метанол; ▲ тетрахлорметан—*n*-октан.

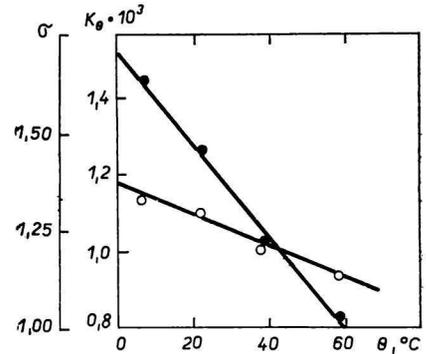


Рис. 4. Зависимость конформационных параметров $K_{\Theta} = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{3/2}$ и $\sigma = \frac{(\bar{h}_0^2)^{1/2}}{(\bar{h}^2)^{1/2}}$ от Θ -температуры.

При этом зависимость «невозмущенных размеров» молекул СПХДХБ от молекулярного веса удовлетворительно описывается известным соотношением *Штокмайера—Фиксмана*, предложенного для растворов гомополимеров [16] (см. рис. 3)

$$[\eta] M^{-1/2} = K_\theta + 0,51 \Phi_0 B M^{1/2}, \quad (5)$$

где: $B = \bar{V}^2(1 - 2\chi_1)/V_1 N$.

Здесь, кроме известных уже из уравнения (2) обозначенный: χ_1 — термодинамический параметр межмолекулярного взаимодействия полимер—растворитель, N — число Авогадро.

Следует, однако, отметить, что в ряде случаев все же было обнаружено специфическое влияние растворителей на структуру молекул сополимеров [28—30]. Этот факт в работе [28] авторы объясняют в основном значительной полярностью исследованного сополимера, а в [29, 30], где кстати значения $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ были определены экстраполяцией от неидеальных растворителей [16] — термодинамическим параметром взаимодействия компонентов сополимера в данном растворителе χ_{AB} .

В то же время, в другой, цитируемой выше авторов работе [31] вовсе и не наблюдается искажения гауссовой структуры макромолекул в бинарных смесях, что по их мнению связано с невозможностью образования в цепях сополимеров достаточно длинных микроблоков из однотипных звеньев. Поэтому современное состояние вопроса дает основание полагать, что специфическое влияние смешанных растворителей определяется исключительно химической структурой и композицией сополимерной молекулы, а также составом применяемых бинарных смесей.

Влияние температуры на конформационные параметры макромолекул $K_\theta = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{3/2}$ и $\sigma = \frac{(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}}{(\bar{h}^2)_f^{1/2}}$ (усредненное по всем фракциям) иллюстрировано на рис. 4 и как видно из него, оно имеет прямолинейный характер.

Таблица 2

Молекулярные характеристики фракций СПХДХБ в бинарных смесях растворителей

№ фракций	$\bar{M}_v \cdot 10^5$	$[\eta]_\theta, 100 \text{ см}^3/\text{г}$				$(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}, \text{Å}^{**}$				
		6,8°C	21°C	38,5°C	59,2°C	6,8°C	21°C	38,5°C	59,2°C	
I	16,6	1,59	1,45	1,17	1,0	735	974	944	879	834
III	8,91	1,17	1,10	0,85	0,72	539	715	700	642	607
VI	4,36	0,80	0,70	0,62	0,50	377	496	474	455	424
VIII	2,72	0,75	0,65	0,54	0,41	259	416	396	373	340
IX	2,1	0,61	0,53	0,44	0,37	262	355	339	319	301

* При оценке $(\bar{h}^2)_f^{1/2}$, соответствующей модели свободного вращения, использовано уравнение $(\bar{h}^2)_f^{1/2} = 0,57 \sqrt{\bar{M}} \text{Å}$ [21].

** Экспериментальное значение $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ рассчитывалось по известному соотношению Флори—Фокса (3), где значение Φ_0 принималось равным $2,86 \cdot 10^{21} \text{ 1/моль}$ [27].

Из приведенных выше данных (см. также табл. 2) следует, что увеличение Θ -температуры $\sim 50^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению «невозмущенных размеров» молекул СПХДХБ в среднем на 15%, что обусловлено значительной чувствительностью близкого действия в цепях сополимера к изменению температуры.

Литература

1. Flory P., *Principles of Polymer Chemistry*, New York, 1953.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я., *Структура макромолекул в растворе*. Издательство Наука, Ленинград, 1964.
3. Lifson S., Oppenheim I., *J. Chem. Phys.* **33**, 109 (1960).
4. Burchard W., *Makromol. Chem.* **50**, 20 (1961).
5. Burchard W., *Makromol. Chem.* **56**, 239 (1962).
6. Ivin K., Ende H., *J. Polym. Sci.* **54**, 17 (1961).
7. Ivin K., Ende H., Meyerhoff G., *Polymer* (London) **3**, 129 (1962).
8. Elias H. G., *Makromol. Chem.* **54**, 78 (1962).
9. Bianci U., Magnasso V., Rossi C., *Chim. Ind. (Milano)* **40**, 263 (1958).
10. Schulz G., Kirste R., *Z. Phys. Chem.* **30**, 171 (1961).
11. Schulz G., Baumann H., *Makromol. Chem.* **60**, 120 (1963).
12. Геворкян А. В., *Изв. АН Арм. ССР, Физика* **1**, 195 (1966).
13. Геворкян А. В., *Изв. АН Арм. ССР, Физика* **1**, 157 (1966).
14. Поддубный П. Я., Эренбург И. Я., Еремина М. А., *Высокомолекулярная химия* **10А**, 1381 (1968).
15. Dondos A., Benoit H., *J. Polym. Sci.* **B7**, 335 (1969).
16. Stockmayer W., Fixman M., *J. Polym. Sci.* **1C**, 137 (1963).
17. Cowie I. M. G., *Polymer* **7**, 487 (1966).
18. Dondos A., Benoit H., *Makromol. Chem.* **129**, 35 (1969).
19. Dondos A., Patterson D., *J. Polym. Sci., Part A2*, **7**, 209 (1969).
20. Карапетян Н. Г., Бошняков И. С., Маргарян А. С., *Высокомолекулярная химия* **7**, 1993 (1965).
21. Геворкян А. В., Егиян Е. С., Оганесян Н. Г., Багдасарян Р. В., *Высокомолекулярная химия* **12А**, 1078 (1970).
22. Геворкян А. В., Багдасарян Р. В., Мелконян Л. Г., *Изв. АН Арм. ССР, Физика* **1**, 75 (1966).
23. Геворкян А. В., *Арм. хим. журнал* **19**, 914 (1966).
24. Crescenzi V., Flory P., *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 141 (1964).
25. Геворкян А. В., Симонян Л. Х., *Ученые записки Ереванского Государственного университета*, вып. 2, 1971.
26. Shimura-Kambe Y., *J. Phys. Chem.* **72**, 4104 (1968).
27. Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е., *Высокомолекулярная химия* **1**, 966 (1959).
28. Поддубный П. Я., Подалинский А. В., Гречановский В. А., *Высокомолекулярная химия* **8**, 1556 (1966).
29. Dondos A., Benoit H., *Makromol. Chem.* **118**, 185 (1968).
30. Dondos A., Benoit H., *Eur. Polym. J.* **4**, 561 (1968).
31. Поддубный П. Я., Подалинский А. В., *Высокомолекулярная химия* **11А**, 400 (1969).