

Полученные данные свидетельствуют о том, что при спонтанной полимеризации ГХДЭ, не имеющего сопряжения двойной связи с атомом азота, наблюдается более сложная картина по сравнению с винилпиридиновыми соединениями.

Ряд фактов свидетельствует в пользу радикального механизма (действие кислорода и хиона), который наблюдался также другими авторами [1, 2]. Одновременно большое влияние исходной концентрации раствора на кинетику процесса и избирательность к растворителю указывают на то, что исследованный процесс протекает со специфическими особенностями, связанными, по-видимому, с ионогенной природой мономера.

### Выводы

1. Исследована самопроизвольная полимеризация гидрохлорида N,N-диэтиламиноэтилметакрилата в водных растворах при  $-10\text{--}70^\circ\text{C}$  в пределах концентраций мономера  $3,69\text{--}0,9$  моль/л. Установлено, что при  $40\text{--}70^\circ\text{C}$  и высоких концентрациях мономера процесс протекает с высокой скоростью.

2. На кинетику полимеризации оказывает большое влияние начальная концентрация раствора мономера; разные участки кривой зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера описываются различными кинетическими уравнениями.

3. Полученные данные указывают на то, что закономерности процесса полимеризации гидрохлорида N,N-диэтиламиноэтилметакрилата отличаются от закономерностей, установленных для солей винилпиридиновых соединений.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
1 VII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. P. Shyluk, J. Polymer Sci., A2, 2191, 1964.
2. D. S. Breslow, A. Kuttner, J. Polymer Sci., 27, 295, 1958.
3. Т. И. Патрикееva, Т. Е. Нечаев, М. И. Мустафаев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 332, 1967.
4. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикееva, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 168, 1350, 1966.
5. В. А. Кабанов, Успехи химии, 36, 217, 1967.

УДК 678.01:53

### О ПРИРОДЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПАРЦИАЛЬНОГО УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

*B. Е. Эскин, О. З. Короткина*

В ряде работ [1—4] мы указали на тесную связь между температурным коэффициентом парциального удельного объема полимеров в растворе  $a = (1/\bar{v}) \cdot (d\bar{v}/dT)$  и конформацией макромолекул. При этом было отмечено, что в величину  $a$  вносит вклад как подвижность основной цепи макромолекулы, так и подвижность ее боковых групп. С точки зрения использования измерений  $a$  для детального изучения конформационных превращений (переходов) в макромолекулах выяснение сравнительного вклада в величину  $a$  отдельных форм внутримолекулярной подвижности имеет принципиальное значение. Для такого выяснения необходимо проводить изме-

рения на моделях, допускающих раздельное изучение вклада в  $\alpha$  указанных форм молекулярной подвижности. Одной из удобных моделей является ряд нормальные парафины — полиэтилен. Отсутствие у молекул этого ряда массивных боковых привесков позволяет отдельно изучать вклад в  $\alpha$  подвижности (гибкости) их основной молекулярной цепи. Этой цели и посвящена настоящая работа.

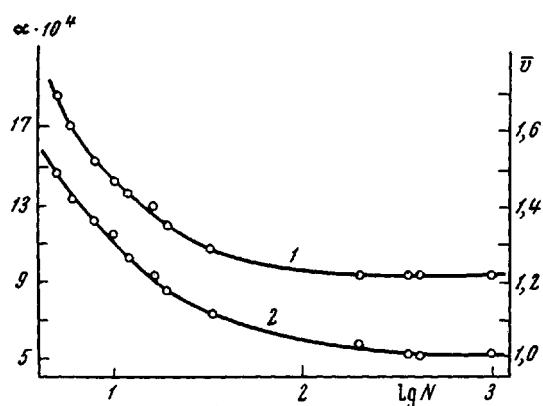


Рис. 1. Зависимость парциального удельного объема  $\bar{v}$  (1) и температурного коэффициента парциального удельного объема  $\alpha$  (2) от числа углеродных атомов  $N$  в ряду нормальные парафины — низкомолекулярные полиэтилены

метрией при  $70^\circ$ . Молекулярный вес образцов низкомолекулярного полиэтилена \* определяли по характеристической вязкости  $[\eta]$  в декалине при  $70^\circ$ , используя соотношение  $[\eta] = 38,73 \cdot 10^{-5} M^{0,738}$  из работы [6]. Результаты измерений сведены в таблицу.

#### Физические свойства полимеров

Полимер	$d_{25^\circ}$	$n_{25^\circ}$ $\lambda = 546 \text{ мкм}$	$M$	$\bar{v}$ $T = 70^\circ$	$\alpha \cdot 10^4$ $T = 70^\circ$
Пентан	0,621	1,35749	72	1,69	14,7
<i>n</i> -Гексан	0,656	1,37509	86	1,61	13,4
<i>n</i> -Октан	0,698	1,39824	114	1,52	12,2
<i>n</i> -Декан	0,726	1,40776	142	1,46	11,5
<i>n</i> -Додекан	0,744	1,42224	170	1,43	10,2
<i>n</i> -Гексадекан	0,768	—	226	1,40	9,3
<i>n</i> -Нонадекан	0,770*	1,43597*	268	1,35	8,5
<i>n</i> -Додекаконтан	—	—	450	1,29	7,3
Полиэтилен	—	—	2600	1,22	5,8
То же	—	—	5100	1,22	5,2
» »	—	—	5900	1,22	5,1
» »	—	—	14000	1,22	5,3

\* Плотность и показатель преломления *n*-нонадекана измерены при  $40^\circ$ .

На рис. 1 представлена в полулогарифмическом масштабе зависимость  $\bar{v}$  от числа углеродных атомов ( $N$ ) в цепи парафинов. Объем сложной молекулы содержит вклады  $v_i$  составляющих ее атомных групп. Кроме того,  $\bar{v}$  обратно пропорциональна массе молекулы. Таким образом,  $\bar{v} = \sum v_i / \sum m_i$ . В нашем случае молекула состоит из двух концевых групп ( $\text{CH}_3$ ,  $(N - 2)$ -групп  $\text{CH}_2$ , а масса ее пропорциональна величине  $(14N + 2)$ ,

\* Образцы полиэтилена получены в лаборатории Охтинского химического комбината (Ленинград).

поэтому

$$\bar{v} = \frac{a(N-2) + 2b}{14N+2} \quad (1)$$

Коэффициент  $a$  определяется из условия  $\lim_{N \rightarrow \infty} \bar{v} = 1,22$  (см. таблицу), что дает  $a = 17,1$ . Коэффициент  $b = 35$  можно получить из начальной ординаты графика  $\bar{v}M = f(N-2)$ , точки которого ложатся на прямую в соответствии с уравнением (1) (рис. 2). Таким образом, полученная нами зависимость  $\bar{v} = f(N)$  имеет вид

$$\bar{v} = \frac{17,1(N-2) + 70}{14N+2} \quad (1a)$$

Подобного типа соотношение  $\bar{v} = a_1 + b_1/M$  было получено и в других работах, где изучалась зависимость  $\bar{v}$  от  $M$  для цепных молекул [7]. Найденное нами экспериментальное отношение  $b/a = 2,05$  близко к принятому в литературе отношению объемов  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп  $38/16 = 2,37$  [8], вычисленному из мольных объемов предельных углеводородов в чистом состоянии при  $20^\circ$ .

Зависимость  $a$  от  $N$  менее очевидна. Известно, что вне температурных интервалов, внутри которых макромолекулы претерпевают конформационные превращения, изменение парциального удельного объема пропорционально повышению температуры [9]. Это обусловлено тем обстоятельством, что любой механизм увеличения  $\bar{v}$  с температурой связан с интенсивностью теплового движения молекулы, как целого, и отдельных ее частей (атомных групп, привесков). По существующим представлениям «флуктуационный объем» жидкости, связанный с колебаниями молекул около их положений равновесия и определяющий их удельный объем, пропорционален абсолютной температуре  $T$  [10]. Поскольку при  $T = 0$ , когда всякое тепловое движение прекращается, молекула имеет собственный объем, обуславливающий величину  $\bar{v}_0$ , можно получить

$$\bar{v} = \bar{v}_0 + BT \quad (2)$$

Коэффициент пропорциональности  $B$  содержит вклад  $e_i$  соответствующих форм молекулярной подвижности. Учитывая это, можно написать

$$\bar{v} = \frac{\sum v_{0i} + T \sum e_i}{\sum m_i}, \quad (2a)$$

где  $v_{0i}$  — вклады отдельных атомных групп в молекулярный объем при  $T = 0$ , а  $m_i$  — их масса.

Дифференцируя (2a) по  $T$ , получим

$$a = \frac{1}{\bar{v}} \frac{d\bar{v}}{dT} = \frac{1}{\bar{v}} \frac{\sum e_i}{\sum m_i} \quad (3)$$

Сумму  $\sum e_i$  определяют все степени свободы поступательного и вращательного движения макромолекулы. В первом приближении можно положить, что вклад в  $a$  колебательного движения атомов, связанных химической ковалентной связью, ничтожно мал. Приписывая коэффициент  $t$  сте-

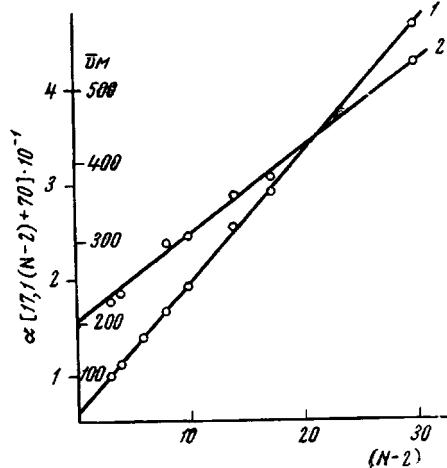


Рис. 2. Зависимость величин  $\bar{v}M$  (1) и  $\frac{17,1(N-2) + 70}{14N+2}$  (2) от  $N-2$  в ряду нормальные парафины — низкомолекулярные этилены

пеням свободы поступательного и вращательного движения молекулы, как целого, и коэффициент  $r$  — внутреннему вращению звеньев цепочки (начиная с  $N = 3$ ), можем положить  $\Sigma e_i = 4t + r(N - 2)$ . Здесь учтено то обстоятельство, что при обычных температурах возбуждено вращение молекул  $n$ -парафинов лишь вокруг одной (длиной) оси [10]. Тогда, учитывая, что  $\Sigma m_i = 14N + 2$ , можем написать

$$a = \frac{4t + r(N - 2)}{17,1[(N - 2) + 4,15]} \quad (4)$$

Коэффициент  $r$  можно найти из условия  $\lim_{N \rightarrow \infty} a = 5,2$  (см. таблицу). Коэффициент  $t$  получаем из начальной ординаты графика  $a \cdot [17,1(N - 2) + 70] = f(N - 2)$  согласно уравнению (4) (см. рис. 2). Это дает для  $a$  эмпирическое выражение

$$a = \frac{5,2(N - 2) + 4 \cdot 22,8}{(N - 2) + 4,15} \cdot 10^{-4} \quad (4a)$$

Сопоставление (4a) и (4) приводит к экспериментальной величине 4,4 для отношения  $t/r$ . Это означает, что вклад вращения отдельных звеньев цепи в величину  $a$  в 4,4 раза менее вклада степеней свободы молекулы, как целого. Последнее обстоятельство связано с тем, что вращения звеньев цепи не независимы друг от друга — вращение данного звена коррелировано с вращением соседних звеньев. Для того, чтобы коэффициенты  $t$  и  $r$  в числителе формулы (4) были одинаковы, мы должны, следовательно, вместо  $(N - 2)$  взять  $(N - 2)/4,4$ , т. е. не одно, а 4—5 звеньев цепи в качестве независимой единицы, осуществляющей вращение в цепи. По имеющимся в литературе данным стерический фактор  $\sigma = (\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2}$  равен для полиэтилена 1,6 [11], откуда число звеньев цепи в статистическом сегменте этого полимера равно восьми [12]. Таким образом, флюктуационная единица цепи, определяющая величину  $a$ , примерно вдвое меньше статистической единицы (сегмента), определяющая средние размеры клубков полиэтилена в растворе. С указанной точки зрения понятно сравнительно небольшое ( $\approx 40\%$ ) уменьшение  $\bar{v}$  и значительное ( $\approx$  в 3 раза) изменение  $a$  при переходе от  $n$ -пентана к образцам полиэтилена. Изменение  $\bar{v}$  обусловлено постепенно убывающим при удлинении цепи (относительным) вкладом концевых  $\text{CH}_3$ -групп, причем этот вклад лишь в  $2b/a = 4,1$  раза больше вклада  $\text{CH}_2$ -групп цепи. В то же время исчезающий при удлинении цепи вклад в  $a$  движения молекулы, как целого, в  $4t/r = 17,5$  раз превосходит вклад в  $a$ , приходящийся на одно звено цепи.

Таким образом, величина  $a$  для полимеров непосредственно связана с корреляцией внутреннего вращения звеньев цепи, т. е. гибкостью последней. Это хорошо согласуется с малой величиной  $a \approx (1-3) \cdot 10^{-4}$  для полипептидов в спиральной конформации [13].

При сопоставлении величин  $a$  для различных полимеров следует, однако, принимать во внимание структуру мономерного звена. Так, наличие массивной боковой группы меняет характер зависимости  $a = f(N)$  для полимера. Причиной является значительно меньшая степень корреляции подвижности боковых привесков сравнительно с корреляцией вращения звеньев основной цепи (по крайней мере для атактических полимеров). В качестве примера можно сослаться на полистирол и полиэтилен. Для полистирола в толуоле  $a = 5,2 \cdot 10^{-4}$ , для его низкомолекулярного аналога — этиленбензола —  $a = 10,1 \cdot 10^{-4}$  [5]. Отношение этих величин  $\approx 2$ . Для полиэтилена  $a = 5,2 \cdot 10^{-4}$ , для этана формула (4a) дает при  $N = 2$   $a = 22 \cdot 10^{-4}$ . Отношение последних величин 4,2, что значительно отличается от такого же отношения для полистирола. Различие связано с большим вкладом в  $a$  вращения фенилового цикла этилензола и боковых привесков полистирола. Если приписать этому вращению коэффициент  $t$  в выраже-

нии (4), то в числителе войдет слагаемое  $t \cdot N / 2$  (один привесок на два звена цепи). Тогда  $4t / (r + t / 2) = 5,5$ , что значительно менее 17,5 — соответствующего отношения для полиэтилена. Это дает объяснение (качественное) существенному различию в величине  $\alpha$  для полистирола и полиэтилена по отношению к их низкомолекулярным аналогам.

Дальнейший прогресс в понимании природы температурного коэффициента парциального удельного объема полимеров связан с измерениями  $\alpha$  в других гомологических рядах. В данное время авторы ведут работу в этом направлении.

Авторы сердечно благодарят В. Н. Цветкова за участие в обсуждении работы и ряд ценных замечаний.

### Выводы

1. Выяснен характер изменения парциального удельного объема и его температурного коэффициента  $\alpha = (1/\bar{v}) \cdot (d\bar{v}/dT)$  в ряду нормальные парафины — низкомолекулярные полиэтилены.

2. Флуктуационная единица цепи, подвижность которой определяет величину  $\alpha$ , состоит в полиэтилене из 4—5 звеньев, что, примерно, вдвое меньше статистического сегмента цепи.

3. Обсуждена сравнительная роль гибкости цепи и подвижности вращения ее боковых привесков в величине  $\alpha$  атактических полимеров.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., 8, 1316, 1966.
2. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., А9, 2431, 1967.
3. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, J. Polymer Sci., C23, 309, 1968.
4. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Докл. АН СССР 179, 1396, 1968.
5. И. Н. Сердюк, В. Е. Эскин, Вестник ЛГУ, 1969, № 16, 67.
6. K. Uebelgeiter, H. I. Orthmann, G. Sorg, Makromolek. Chem., 8, 21, 1952.
7. G. V. Schulz, M. Hoffman, Makromolek. Chem., 23, 220, 1957.
8. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpolymer. Forsch., 3, 196, 1963.
9. A. Schmidt, A. I. Kovacs, Compt. rend., 255, 677, 1962.
10. A. Bondi, J. Phys. Chem., 58, 929, 1954; J. Polymer Sci., A2, 3159, 1964.
11. Polymer Handbook, ed. J. Braudrup, E. H. Immergut, John Wiley & Sons, New-York, London, Sidney, 1966, IV, 47.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
13. C. De Loze, P. Saludjian, A. I. Kovacs, Biopolymers, 2, 43, 1964.

УДК 678.01 : 53 : 678.(744 + 746)

## О ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ В СМЕСЯХ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ — ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН И ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ — ПОЛИВИНИЛКАПРОЛАКТАМ

**В. М. Поздняков, А. Н. Савицкая, И. Б. Клименко,  
Л. А. Вольф, А. И. Мес**

Среди поливиниллактамных соединений наиболее изученным является поливинилпирролидон (ПВП), обладающий высокой сорбционной способностью по отношению к веществам, которые содержат группы, способные образовывать водородные связи, например —OH, —NH<sub>2</sub>, —COOH, —SO<sub>3</sub>H.