

УДК 541.64:547.361

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА
И ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА*A. H. Черкасов, С. И. Кленин, М. З. Эль-Сабей*

Поливиниловый спирт (ПВС) и его модификации занимают особое место среди технических высокомолекулярных соединений, что связано с уникальным комплексом свойств ПВС волокон. Сополимеризация винилацетата (ВА) (исходного мономера для получения ПВС) с другими мономерами позволяет придать ПВС волокнам принципиально новые свойства.

В настоящей работе исследовали конформации макромолекул сополимеров ВА и винилкапролактама (ВКЛ) разного состава в сравнении с гомо-ПВА. С этой целью был синтезирован ряд образцов сополимеров с разным содержанием ВКЛ, которое выбиралось так, чтобы сополимеры сочетали ценные ионообменные свойства ВКЛ, получающиеся при размыкании лактамного цикла, со способностью к волокнообразованию (содержание ВКЛ примерно до 20 вес. %).

Кроме того, исследовали некоторые особенности распределения сополимеров ВА — ВКЛ по составу. Как уже было показано [1], сополимеризация ВА и ВКЛ подчиняется уравнению Майо — Люиса, характеризующему общую композиционную неоднородность сополимеров. В настоящей работе методом диффузии исследована часть композиционной неоднородности сополимеров, связанная с их неоднородностью по молекулярному весу.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ сополимеров определяли в ацетоне на вискосизиметре Оствальда при 22°. Время истечения растворителя составляло 100 сек.

Коэффициент диффузии D , чистоту и композиционную неоднородность сополимеров определяли на поляризационном диффузиометре [2] при 22°. Концентрация растворов при определении D_0 составляла 0,03%. Седиментацию сополимеров исследовали на ультрацентрифуге УЦА-5, снабженной инверференционной оптикой. Константы седиментации S_0 определяли при концентрации 0,03%.

Содержание ВКЛ в сополимерах определяли по методу Кильдаля, а также методом ИК-спектроскопии*. В пределах погрешности оба метода дали совпадающие результаты. Молекулярные веса сополимеров определяли по формуле Сведберга

$$M_{SD} = \frac{RT}{1 - \bar{v}\rho} \frac{S_0}{D_0}, \quad (1)$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, \bar{v} — парциальный удельный объем, ρ — плотность растворителя, а также с использованием инварианта Флори — Манделькерна [3] по значениям $[\eta]$, D_0 , S_0

$$M_{\eta D} = \left(\frac{\Phi^{1/3} P^{-1} RT}{\eta_0 N_A D_0} \right) \frac{1}{[\eta]} \quad (2)$$

$$M_{\eta n} = \left[\left(\frac{\Phi^{1/3} P^{-1} (1 - \bar{v}\rho)}{\eta_0 N_A S_0} \right)^2 \frac{1}{[\eta]} \right]^{-0.5}, \quad (3)$$

где Φ — постоянная Флори, P — постоянная, равная 5,1, η_0 — вязкость растворителя, N_A — число Авогадро.

* Авторы выражают благодарность К. К. Кальништу за определение составов сополимеров методом ИК-спектроскопии.

Таблица 1
Основные характеристики сополимеров ВА — ВКЛ

Конверсия, %	ВКЛ, вес. %	$[\eta]$, $\delta\lambda/2$	$D_0 \cdot 10^{-7}$, $\text{см}^2/\text{сек}$	\bar{v}	S_0 , ед. Свебберга	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$M_{nD} \cdot 10^{-3}$	$M_{S\eta} \cdot 10^{-3}$
80	17	0,90	4,0	—	—	—	550	—
80	6	0,80	4,5	0,819	12,3	190	400	1250
80	10	0,82	6,4	0,802	9,6	100	145	820
60	10	0,97	4,5	0,813	10,0	152	360	970
60	13	0,85	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

Основные характеристики фракций сополимеров, полученных в системе ацетон — вода

Сополимер, №	Фракция, №	w_i , %	ВКЛ, вес. %	$[\eta]$, $100 \text{ см}^3/\text{г}$	$D_0 \cdot 10^{-7}$, $\text{см}^2/\text{сек}$	$M_{nD} \cdot 10^{-3}$
1	1	25,9	16,4	1,50	3,0	650
	2	13,4	14,6	1,20	3,1	607
	3	11,9	18,7	1,14	—	—
	4	12,5	19,6	1,09	4,0	360
	5	25,7	11,8	0,85	5,4	200
	6	3,1	14,6	0,80	—	—
	7	3,3	12,5	0,70	—	—
	8	1,6	—	0,60	—	—
	9	2,5	—	0,25	—	—
2	1	1,7	7	1,80	—	—
	2	12,5	8	1,66	2,6	813
	3	8,6	5	1,43	—	—
	4	4,9	5	1,11	4,6	370
	5	16,3	6	0,94	—	—
	6	14,5	7	0,86	4,8	264
	7	3,0	9	0,80	5,1	228
	8	7,3	9	0,70	—	—
	9	4,1	10	0,62	6,6	185
	10	5,0	9	0,59	7,5	102
	11	1,0	7	0,55	—	—
	12	4,5	6	0,53	—	—
	13	12,6	6	0,36	9,1	79
	14	2,3	5	0,25	—	—
	15	1,3	4	0,13	20,0	25
3	1	20	7	—	3,6	—
	2	21	76	—	5,8	—
	3	23	10,4	0,62	6,4	190
	4	4	12,4	—	7	—
	5	8	11	0,33	9	107
	6	8	10	—	12	—
	7	10	8	—	22	—
	8	5	3	—	30	—

Синтез сополимеров проводили методом радикальной полимеризации в метилапентате при -70° . В качестве инициатора использовали динитрил азойномасляной кислоты (ДАК) в количестве 0,1—0,2% от веса мономеров. Полученные сополимеры очищали двукратным переосаждением из раствора в ацетоне водой. Диффузионный анализ чистоты [4] показал отсутствие в сополимерах низкомолекулярных примесей в количествах более 1—3%. В табл. 1 приведены основные характеристики полученных образцов сополимеров.

Полученные сополимеры характеризуются сильной полидисперсностью. Это видно из сравнения молекулярных весов, рассчитанных по формулам (1)–(3).

Фракционирование сополимеров проводили методом дробного осаждения в системе ацетон — вода.

Как видно из табл. 2, фракционирование в системе ацетон — вода идет одновременно по молекулярному весу и составу, т. е. эта система является чувствительной к составу сополимеров.

Конформация макромолекул сополимеров. На рис. 1 представлен график зависимостей $\lg [\eta]$ и $\lg D_0$ от $\lg M_{nD}$, построенных по данным табл. 2. Точки на графике соответствуют фракциям сополимеров, имеющим составы ВКЛ от 17 до 4%. Видно, что для образцов с разным содержанием ВКЛ точки ложатся на прямые, соответствующие уравнениям

$$[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-4} M^{0.70 \pm 0.05} \quad (4)$$

$$D_0 = 3,4 \cdot 10^{-2} M^{-0.58 \pm 0.04} \quad (5)$$

Уравнение (4) совпадает с соответствующим уравнением для гомо-ПВА в ацетоне ($[\eta] = 1,58 \cdot 10^{-4} M^{0.69}$ [5]).

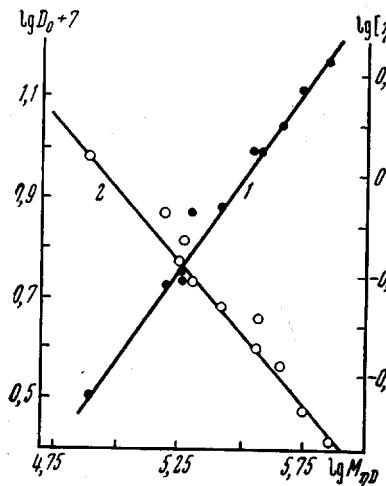


Рис. 1

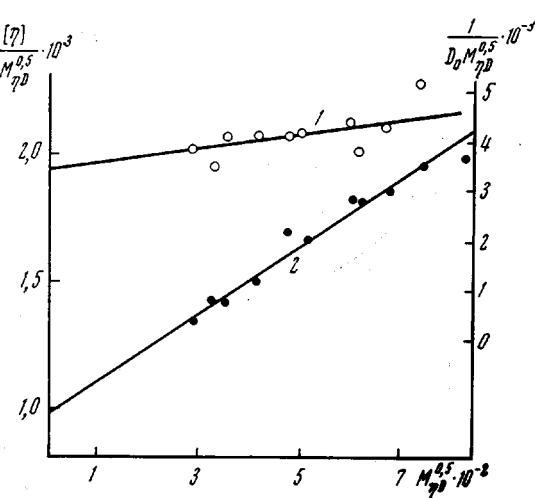


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $\lg [\eta]$ и $\lg D_0$ (2) от $\lg M_{nD}$ для фракций сополимеров 1—3

Рис. 2. Зависимости $1/D_0 M_{nD}^{0,5}$ (1) и $[\eta] / M_{nD}^{0,5}$ (2) от $M_{nD}^{0,5}$ для фракций сополимеров 1—3

Таким образом, из рис. 1 следует, что изменение содержания ВКЛ в сополимере до 17 вес. % практически не влияет на конформацию его макромолекул в ацетоне по сравнению с гомо-ПВА. Некоторый разброс точек на графике рис. 1 связан с полидисперсностью фракций, неизбежной при фракционировании сополимеров в системе, чувствительной к составу [6, 7].

Равновесная жесткость макромолекул (число мономеров в сегменте Куна A) может быть определена из гидродинамических данных. Так, используя теории Штокмайера — Фиксмана [8] и Кови [9], можно написать

$$\frac{[\eta]}{M^{0,5}} = \left(\frac{Ab_0}{M_0} \right) \Phi + 0,51\Phi BM^{0,5} \quad (6)$$

$$\frac{1}{M^{0,5} D_0} = \frac{\eta_0 P N_A}{R T} \left(\frac{Ab_0}{M_0} \right)^{0,5} + 0,2BM^{0,5}, \quad (7)$$

где b_0 — проекция мономерного звена на основную ось макромолекулы, M_0 — молекулярный вес мономерного звена, B — коэффициент, характеризующий взаимодействие полимер — растворитель.

На рис. 2 представлены зависимости $1/D_0 M_{nD}^{0,5}$ и $[\eta] / M_{nD}^{0,5}$ от $M_{nD}^{0,5}$ для фракций сополимеров 1—3. Числа мономерных звеньев в статистическом сегменте, определенные по начальным отрезкам прямых на рис. 2, равны соответственно 6, 2 и 6, 7. Эти числа практически совпадают со значениями A для гомо-ПВА ($A = 6,9$ по [10]).

Таким образом, конформация и равновесная жесткость молекул сополимеров не отличается от аналогичных характеристик молекул гомо-ПВА. Заметим также, что волокна, полученные из сополимеров ВА — ВКЛ с составами до 20 вес. % ВКЛ, не отличаются по своим физико-механическим свойствам от волокон ПВС [1].

Исследование связи состава и молекулярного веса сополимеров методом диффузии. Исследованные образцы сополимеров ВА — ВКЛ были получены при высоких степенях конверсии и характеризовались значительной полидисперсностью (табл. 1). Поскольку полидисперсность сополимеров, как и их состав, зависит от конверсии, можно ожидать, существование связи композиционной неоднородности и полидисперсности образцов. Введем количественный критерий обнаружения такой связи при исследовании композиционной неоднородности сополимеров методом диффузии [4, 11]. Процесс диффузии композиционно неоднородного сополимера в растворителе с нулевым инкрементом показателя преломления ($v_c = 0$) можно формально рассматривать как одновременную диффузию двух компонентов: I компонент включает в себя молекулы сополимера с положительным инкрементом показателя преломления ($v_I > 0$), а II компонент с $v_{II} < 0$. Различие средних коэффициентов диффузии D_I и D_{II} этих условных компонентов и будет служить критерием существования связи между составом и молекулярным весом (коэффициентом диффузии) в исследуемом сополимере.

Если D_I и D_{II} различаются между собой, экспериментально наблюдаемые кривые зависимости градиента показателя преломления от высоты диффузионной кюветы примут характерный W- или M-образный вид.

Итак, для значений D_I и D_{II} мы имеем неравенство

$$D_I \neq D_{II} \quad (8)$$

или, что то же,

$$D_I - D_{II} \neq 0 \quad (9)$$

Пусть I и II компоненты сополимера состоят каждый из N_j фракций разного молекулярного веса. Средневесовые коэффициенты диффузии определяются как

$$D_j = \sum_i^{N_j} w_{ij} D_i = \sum_i^{N_j} \frac{\Delta n_i}{\Delta n_j} D_i \quad (j = I; II), \quad (10)$$

где $w_{ij} = \Delta n_i / \Delta n_j$ — оптическая доля i -й фракции [12], Δn_i — разность показателей преломления раствора только i -й фракции и растворителя, Δn_j — разность показателей преломления раствора j -го компонента и растворителя.

Если переписать разность Δn_i в виде

$$\Delta n_i = c_i v_i = \sum_l c_{il} (x_l v_1 + (1 - x_l) v_2), \quad (11)$$

где c_i — концентрация i -й фракции, v_1 и v_2 — инкременты показателей преломления гомополимеров, а суммирование идет по всем составам молекул, составляющих i -ю фракцию (l), то подстановка (11) в (10) дает

$$D_j = \frac{c_j}{\Delta n_j} \sum_{ii} w_{ii} (x_i v_1 + (1 - x_i) v_2) D_i = \frac{c_j}{\Delta n_j} \sum_{ii} w_{ii} (x_i v_1 + (1 - x_i) v_2 - v_c + v_c) D_i = \frac{c_j (v_1 - v_2)}{\Delta n_j} \sum_{ii} w_{ii} \delta x_i D_i, \quad (12)$$

где w_i — весовая доля i -й фракции, $\delta x_i = x_i - \bar{x}_w$ — отклонение состава i -й молекулы от средневесового состава сополимера (\bar{x}_w).

Поскольку для I и II компонентов значения $\Delta n_i(v_i)$, по определению, разных знаков, а при $v_c = 0$ $|\Delta n_I| = |\Delta n_{II}| = |\Delta n|$ подстановка (12) в (9) дает

$$D_I - D_{II} = \frac{c_I(v_1 - v_2)}{\Delta n_I} \sum_i^{N_I} w_i \delta x_i D_i + \frac{c_{II}(v_1 - v_2)}{\Delta n_{II}} \quad (13)$$

$$\sum_i^{N_{II}} w_i \delta x_i D_i = \frac{c(v_1 - v_2)}{|\Delta n|} \sum_i^{N=N_I+N_{II}} w_i \delta x_i D_i = U$$

Последнее в ряду равенств (13) есть определение параметра U , который является «диффузионным» критерием существования связи между составом сополимера и его молекулярным весом. Таким образом, по виду

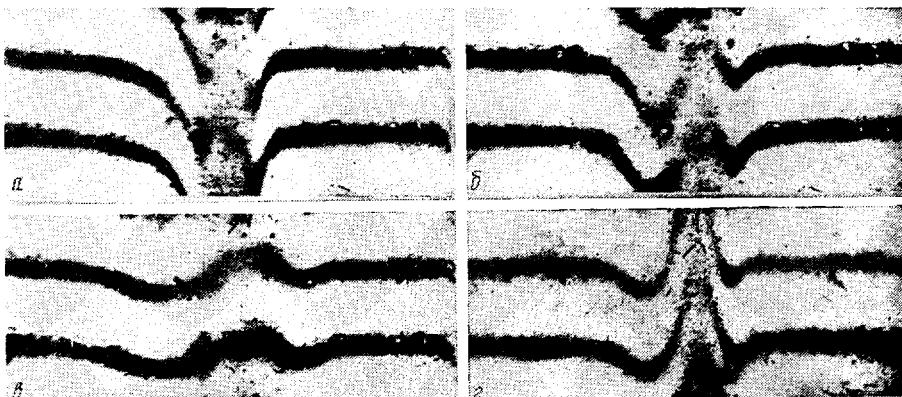


Рис. 3. Кривые $\delta(\tau)$, полученные при диффузии нефракционированных сополимеров 3 (а — е) и 2 (з) в смешанном растворителе фторбензол — толуол (0,59 : 0,41) (а — е) и (0,76 : 0,24) (з) за 1 (а), 2 (б), 8 (е) и 3 час. (з) при $c = 3,5$ (а — е) и 3 вес.% (з); $\lambda = 546 \text{ мк}, 22^\circ$

экспериментальной диффузионной кривой можно непосредственно определить знак параметра U или, что то же самое, характер связи между x и M сополимера. Например W-образная кривая указывает на то, что низкомолекулярные фракции имеют в среднем большее содержание звеньев с $v < 0$, что эквивалентно неравенству $U < 0$.

При экспериментальном определении связи между x и M основная трудность заключается в подборе растворителя, совпадающего по показателю преломления n со средним показателем преломления сополимера.

При исследовании сополимеров ВА — ВКЛ опыты проводили в смешанном растворителе: фторбензол — толуол, показатель преломления которого подбирали равным показателю преломления сополимера изменением состава смеси. Отсутствие избирательной сорбции сополимера в смешанном растворителе контролировали по виду диффузионных кривых, поскольку метод диффузии, как было показано [4], является чрезвычайно чувствительным к обнаружению диффузии сорбированного растворителя. На рис. 3, а — з приведены диффузионные кривые

$$\delta(\tau) = \frac{h}{\lambda} \int_{\tau - \frac{a}{2}}^{\tau + \frac{a}{2}} \frac{dn}{d\tau} d\tau, \quad (14)$$

где h — длина кюветы по ходу луча, λ — длина волны используемого света, a — двоение шпата, близкие к кривым зависимости градиента показателя преломления от высоты кюветы (τ). Эти кривые получены при диффузии сополимера 3 в смеси фторбензол — толуол, где инкремент показателя преломления сополимера составил малую величину $\bar{v}_c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$. Видно, что диффузионная кривая в этом случае разделяется и принимает W-образную форму, которая свидетельствует о присутствии в сополимере низкомолекулярных фракций с отрицательным инкрементом показателя преломления.

Аналогичное разделение диффузионных кривых наблюдалось и при диффузии сополимера 2 (рис. 3, г). Для оценки средних коэффициентов диффузии низкомолекулярных компонентов сополимеров 3 и 2 мы применили метод оценки коэффициентов диффузии отдельных компонентов в смеси [11, 13]. Коэффициенты диффузии низкомолекулярных частей сополимеров 3 и 2, оцененные этим методом, оказались равными $D_3 = 15,0 \cdot 10^{-7}$ и $D_2 = 20 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$. Такие значения коэффициентов диффузии характерны для полимеров с молекулярными весами порядка 10^4 .

Значения D низкомолекулярных компонентов указывают на то, что эти компоненты представляют собой фракции сополимеров 3 и 2 с меньшим, относительно среднего, содержанием ВКЛ. Таким образом, сополимеры 3 и 2 композиционно неоднородны в смысле отличия параметра U от нуля ($U < 0$). Статистическая обработка результатов фракционирования этих сополимеров подтверждает выводы диффузионного анализа. Значения параметров U для сополимеров 3 и 2, определенные из данных табл. 2 с использованием формул (4) и (5), равны соответственно: $U_2 |\Delta n| / c(v_1 - v_2) = (-12 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$ и $U_3 |\Delta n| / c(v_1 - v_2) = (-1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ в основном за счет низкомолекулярных фракций сополимеров.

Существование связи между составом сополимеров и их полидисперсностью обусловлено, по-видимому, возрастанием доли низкомолекулярных фракций с конверсией при радиальной полимеризации [14]. В случае, когда один из мономеров имеет большую константу сополимеризации, его количество в мономерной смеси уменьшается с ходом реакции, следовательно, уменьшается его доля в молекулах сополимера, полученных при высоких степенях конверсии. В нашем случае более активным мономером является ВКЛ, что и приводит к его пониженному содержанию в низкомолекулярных фракциях 3 и 2. Это предположение находится в согласии с результатами, полученными в работе [15] при исследовании методом светорассеяния композиционной неоднородности сополимера стирола и винил-пирролидона. В сополимерах 4 и 5, отличающихся от сополимеров 2 и 3 меньшей степенью конверсии, связь между x и M методом диффузии обнаружена не была.

Выходы

- Проведен синтез и фракционирование образцов сополимеров винил-акетат — винилкапролактам с содержанием последнего от 6 до 17 вес. %.

- Показано, что конформация макромолекул сополимеров в ацетоне и их равновесная жесткость не отличаются существенно от соответствующих характеристик макромолекул гомо-поливинилацетата.

- Методом диффузии обнаружена связь между распределениями исследованных сополимеров по составу и молекулярному весу, обусловленная спецификой реакции сополимеризации.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. М. З. Эль-Сабей, Диссертация, 1970.
2. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, 21, 704, 1951.
3. Р. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
4. С. И. Кленин, В. Н. Цветков, А. Н. Черкасов, Высокомолек. соед., А9, 1435, 1967.
5. В. Н. Цветков, С. Я. Котляр, Ж. физ. химии, 30, 1100, 1965.
6. А. В. Топчиев, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Докл. АН СССР, 154, 1429, 1964.
7. А. В. Топчиев, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Докл. АН СССР, 147, 1989, 1962.
8. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
9. T. M. Cowie, S. Bwywater, Polymer, 6, 197, 1965.
10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
11. А. Н. Черкасов, Диссертация, 1969.
12. А. Н. Черкасов, Высокомолек. соед., Б14, 115, 1972.
13. А. Н. Черкасов, С. И. Кленин, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 7, 902, 1965.
14. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
15. И. А. Барановская, Диссертация, 1970.

INVESTIGATION OF VINYL ACETATE-VINYLCAPROLACTAM COPOLYMERS

A. N. Cherkasov, S. I. Klenin, M. Z. El'-Sabey

Summary

Synthesis and fractionation of the copolymers of vinyl acetate and vinylcaprolactam (6—17% content) have been carried out. The Mark — Kuhn — Houwink relations have been obtained as well as the values of the equilibrium rigidity of macromolecules, similar to those of vinyl acetate homopolymers. Using the diffusion method, a relationship has been established between the composition and molecular weight distributions of copolymers defined by the specificity of the copolymerization reaction.
