

УДК 541.64:539.55

**ВЯЗКОСТЬ И СЕДИМЕНТАЦИЯ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛ-
ЭТИЛПИРИДИНИЙ БРОМИДА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ
И ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЯХ**

B. B. Роганов, Е. А. Бектуров, З. Х. Бакауова

Известно, что при переходе от растворов полиэлектролитов в воде к водно-солевым смесям исчезают полиэлектролитные аномалии, возникающие за счет электростатических взаимодействий зарядов полииона, и макромолекула должна сворачиваться.

При достаточно высокой концентрации соли (~ 1 н.) электростатические эффекты полностью подавляются, и макромолекулы полиэлектролита должны вести себя подобно незаряженным полимерам [1–4]. В этих условиях к ним могут быть применены закономерности, выведенные ранее для обычных полимеров, что и наблюдается в ряде случаев [5, 6]. Аналогичный эффект должен наблюдаться и при добавлении органического растворителя к водному раствору полиэлектролита, так как это должно ослаблять диссоциацию ионогенных звеньев полимера, однако этот эффект может несколько смягчаться из-за возможного усиления электростатического взаимодействия зарядов полииона в среде с более низкой диэлектрической проницаемостью [7]. Имеются также указания на то, что многозарядные ионы низкомолекулярной соли могут одновременно ассоциировать с двумя (или несколькими) функциональными группами полиэлектролита [8, 9]. Образование таких внутри- или межмолекулярных солевых мостиков может привести даже при малых концентрациях низкомолекулярного электролита к «вулканизации» клубков, дополнительному скручиванию макромолекул и уменьшению их размеров [8].

Определенный интерес представляет вопрос о влиянии ионной силы раствора и состава смеси вода — органический растворитель на размеры и молекулярные характеристики макромолекул полиоснования.

В данной работе изложены результаты измерения характеристической вязкости и констант седиментации S_0 фракций поли-2-метил-5-винилэтилпиридиний бромида (ПМВЭПБ) в водных растворах KBr и Na_3PO_4 различной концентрации, а также в водно-этанольных смесях.

Экспериментальная часть

2-Метил-5-винилпиридин (МВП) очищали двойной перегонкой в вакууме в атмосфере аргона, т. кип. $68^\circ / 10$ мм, n_D^{25} 1,5425 (лит. данные т. кип. $62 / 7$ мм, $48^\circ / 2$ мм, n_D^{25} 1,5420 [10]). Бромистый этил марки х.ч., специальной очистке не подвергали. Алкилирование МВП бромистым этилом (мольное соотношение 1 : 2) проводили при температуре кипения смеси в токе аргона, при этом образующаяся соль выпадала в осадок; выход 60% от теоретич.

Соль дважды перекристаллизовывали из этанола, к которому добавляли диэтиловый эфир, т. пл. соли $168-169^\circ$.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизовывали из абсолютного метанола, т. пл. $102-103^\circ$.

Условия полимеризации четвертичной соли: концентрация мономера 1 моль / л, ДАК — 0,15 и 0,07% от веса мономера, 70° , растворитель — 50%-ный этанол, реакция

протекала в атмосфере аргона. Полученный полимер осаждали в ацетон + диэтиловый эфир (1 : 1), промывали метанолом от непрореагировавших мономеров, сушили в вакууме при 50°.

ПМВЭПБ фракционирован методом дробного осаждения из этанола смесью ацетон — диэтиловый эфир (1 : 1); получено 18 фракций. По результатам измерений $[\eta]$ в 0,1 н. растворе КBr для дальнейших исследований было выбрано 8 фракций. Характеристические вязкости определяли при 25° в вискозиметрах Уббелоде с временем истечения растворителя 100—150 сек.

Скоростную седиментацию растворов проводили на ультрацентрифуге МОМ Г-120 (Венгрия) при скорости вращения ротора 40 000 и 50 000 об / мин. Градиент показателя преломления регистрировали оптической схемой Фильпота — Свенссона с фазоконтрастной пластинкой.

Коэффициент седиментации S измеряли для четырех концентраций полизлектролита (0,1—0,5 г/дл), найденные значения экстраполировали на нулевую концентрацию (рис. 1) по эмпирической формуле Гранена [11]

$$1/S = 1/S_0 + k'c, \quad (1)$$

где c — концентрация исходных растворов в г / дл, k' — константа.

Среднегидродинамические молекулярные веса фракций рассчитаны на основе инварианта Флори — Манделькерна [12] по формуле

$$M_{S\eta}^{2/3} = \eta_0 S_0 N_A \cdot [\eta]^{1/3} / (1 - \bar{v}\rho) \Phi^{1/3} p^{-1}, \quad (2)$$

где η_0 — вязкость растворителя, N_A — число Авогадро, ρ — плотность растворителя, \bar{v} — парциальный

Рис. 1. Зависимость обратной величины S_0 от концентрации ПМВЭПБ в 0,02 н. КBr; цифры у кривых — номера фракций

недельный объем полимера (для всех водно-солевых растворов ПМВЭПБ, равный $0,684 \pm 0,03 \text{ см}^3 / \text{г}$, для смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1 : 1) — $0,570 \pm 0,02 \text{ см}^3 / \text{г}$) определен пикнометрически [13] $\Phi^{1/3} / P = 2,5 \cdot 10^6$ [8, 12, 14].

Результаты и их обсуждение

Измерены характеристические вязкости и константы седиментации фракций ПМВЭПБ в 0,02 и 0,1 н. растворах KBr (табл. 1). По экспериментальным данным рассчитаны $\bar{M}_{S\eta}$ фракций и построены логарифмические зависимости $[\eta]$ и S_0 от $\bar{M}_{S\eta}$ (0,02 н. KBr) (рис. 2, 3), из наклона которых определены константы K_η и a , k_s и b (табл. 2) уравнений типа Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = K_\eta \cdot M^a$ и $S_0 = K_S \cdot M^{1-b}$.

По результатам измерения $[\eta]$ и S_0 в растворах KBr и Na_3PO_4 различной концентрации (табл. 3, 4) установлено, что при увеличении ионной силы раствора характеристическая вязкость сначала быстро уменьшается, а затем изменяется незначительно; S_0 , наоборот, возрастает, но также стремится к пределу. Уменьшение $[\eta]$ и рост S_0 с увеличением концентрации низкомолекулярной соли в растворе указывает на ослабление электростатических отталкивательных взаимодействий, определяющих размеры макромолекул полизлектролита, из-за связывания противоионов полионом. Из логарифмических зависимостей от молекулярного веса (рис. 3) рассчитаны значения K_η и a для всех систем полизлектролит — растворитель (табл. 2). Экспонент a с увеличением ионной силы раствора заметно уменьшается, оставаясь, однако, довольно высоким при умеренных ионных силах, как и для поли-2-метил-5-винилпиридинметилсульфата [15, 16].

Высокие значения экспонента a характерны для развернутых довольно жестких проницаемых клубков, поэтому была предпринята попытка оценить гибкость полимерной цепи через среднее число мономерных единиц S_A в статистическом сегменте, которое рассчитывали по методу Куна — Хирста — Цветкова [17—19] с использованием персистентной модели цепи.

В табл. 2 представлена зависимость величины S_A от ионной силы раствора. Значения S_A с увеличением концентрации низкомолекулярной соли в растворе резко падают, приближаясь к величинам, характерным для обычных незаряженных клубков, но остаются несколько большими. Зави-

Таблица 1

Гидродинамические характеристики ПМВЭПБ в водных растворах КBr
разной концентрации

Фракция, №	0,1 н. КBr			0,02 н. КBr		
	S_0	[η]	$\overline{M}_{S\eta}$	S_0	[η]	$\overline{M}_{S\eta} \cdot 10^{-3}$
II-4	9,09	1,57	614	7,14	3,50	643
I-2	7,69	0,88	356	5,86	1,50	289
I-2'	6,60	0,65	248	5,26	1,18	218
II-4	6,25	0,53	204	4,86	0,96	189
II-8	5,88	0,40	164	4,55	0,73	148
II-10	5,13	0,29	112	—	0,44	—
I-3	5,00	0,26	102	3,53	0,40	76
II-13	4,00	0,15	55	2,96	0,18	39

Таблица 2

Молекулярные характеристики ПМВЭПБ

Молекулярные характеристики	Концентрация КBr, г-экв/л						Концентрация Na_3PO_4 , г-экв/л					
	0,005	0,07	0,04	0,1	0,5	1,5	0,002	0,005	0,01	0,025	0,05	
$K \cdot 10^6$	1,12	1,00	0,94	0,8	0,68	0,72	1,05	1,00	0,90	0,82	0,68	
S_A	2,31	5,24	7,16	32,1	80,54	64,12	7,64	7,58	17,54	33,88	146,6	
$K \cdot 10^6$	181	166,4	73,4	51,8	24,5	27,5	245,5	155,9	89,2	45,1	29,2	
Молекулярные характеристики	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в смеси с 0,005 н. КBr, об. %											
	0	10	20	40	60	80						
$K \cdot 10^6$	1,12	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,12	1,1	1,1	1,1	1,1	
S_A	2,31	2,24	181	181	181	181	2,40	2,24	181	181	181	

Таблица 3

Молекулярный вес и характеристические вязкости фракций ПМВЭПБ
в растворах КBr и Na_3PO_4

Фракция, №	$\overline{M}_{S\eta} \cdot 10^{-3}$	Концентрация КBr, г-экв/л						Концентрация Na_3PO_4 , г-экв/л					
		0,005	0,02	0,04	0,1	0,5	1,5	0,002	0,005	0,01	0,025	0,05	
II-1	643	7,6	3,5	2,18	1,57	0,69	1	8,1	3,9	2,76	1,24	1,11	
I-2	289	3,18	1,5	1,05	0,88	0,44	0,58	4,3	2,24	1,47	0,99	0,82	
I-2'	218	2,63	1,18	0,67	0,65	0,41	0,53	3,12	1,83	1,21	0,95	0,63	
II-4	189	1,71	0,96	0,54	0,53	0,31	0,40	—	—	—	—	—	
II-8	148	1,48	0,73	0,42	0,40	0,27	0,31	2,1	1,25	0,66	0,57	0,42	
II-10	—	0,82	0,44	0,29	0,29	0,13	0,22	1,08	0,67	0,53	0,38	0,37	
I-3	76	0,74	0,40	0,28	0,26	0,18	0,22	0,98	0,60	0,45	0,36	0,32	
II-13	33	0,28	0,18	—	0,15	0,08	0,13	0,45	0,25	0,21	0,19	0,17	

смость S_A от ионной силы связана, по-видимому, также и с частично электростатическим характером ближних взаимодействий в молекуле полиэлектролита. Необходимо отметить, однако, что абсолютным величинам S_A нельзя придавать большого значения, так как этот метод оценки жесткости [17–19] был развит для макромолекул, жесткость которых обусловлена в основном взаимодействием ближнего порядка, тогда как в определении размера молекул полиэлектролита большую роль играют также отталкивательные электростатические взаимодействия дальнего порядка, т. е.

взаимодействия между удаленными друг от друга вдоль цепи одноименно заряженными звеньями, сблизившимися в процессе ее изгибаия.

В работах [8, 9, 20] отмечено, что взаимодействие двух- и трехвалентных противоионов с зарядами цепи полиэлектролита может значительно понизить размеры макромолекул из-за образования внутримолекулярных мостичных связей типа $N^+ \dots Br^- \dots N^+$.

При исследовании этого явления для данного полимера (табл. 2, 3) не отмечено существенного отличия в поведении растворов макромолекул в

Таблица 4
Гидродинамические характеристики ПМВЭПБ в различных средах

Молекулярные характеристики	Концентрация KBr, г-экв/л				Концентрация Na ₃ PO ₄ , г-экв/л			50 об. % C ₂ H ₅ OH
	0,005	0,02	0,1	0,5	0,002	0,01	0,05	
S_0	4,55	5,26	6,60	7,00	3,60	5,06	6,20	3,80
$[\eta]$	2,63	1,18	0,65	0,41	3,12	1,21	0,63	2,05
$\bar{M}_{S\eta}$	270	218	248	220	220	220	218	230

Таблица 5

Молекулярный вес и вязкость фракций ПМВЭПБ в смесях C₂H₅OH — 0,005 н. KBr

Фракция, №	$\bar{M}_{S\eta} \cdot 10^{-3}$	C ₂ H ₅ OH в смеси, об. %					
		0	10	20	40	60	80
II-1	643	7,60	5,65	5,65	5,00	4,90	4,60
I-2	290	3,18	3,13	3,35	3,22	3,05	2,92
I-2'	218	2,63	2,62	2,55	2,02	2,19	2,06
II-8	148	1,48	1,14	1,16	1,19	1,18	1,15
II-10	91	0,82	0,82	0,85	0,77	0,76	0,74
I-3	76	0,74	0,72	0,73	0,65	0,63	0,61

присутствии одно- и трехвалентного противоиона, как и для поли-2-метил-5-винилпиридиндиметилсульфата [15].

Результаты измерения $[\eta]$ фракций полимера в смесях 0,005 н. KBr — этанол представлены в табл. 5. Незначительное изменение $[\eta]$ и молекулярных характеристик (табл. 2) с увеличением содержания этанола в растворе объясняется, по-видимому, частичной компенсацией ослабления электростатических взаимодействий звеньев полимера, улучшением качества растворителя из-за сольватации метильных групп и ослабления избирательных взаимодействий между ними. Некоторые особенности поведения макромолекул данного полиэлектролита (сравнительно большие значения a и малое влияние органического растворителя на макромолекулярные характеристики в изученных системах), отличающие его от поли-2-метил-5-винилпиридиндиметилсульфата [15, 16, 21], связаны, по-видимому, с тем, что ПМВЭПБ является более сильным электролитом.

Сравнение молекулярных весов, определенных в 0,02 и 0,1 н. KBr, указывает на отсутствие межмолекулярной ассоциации цепей полиэлектролита (табл. 1). Аналогичные выводы можно сделать из данных, приведенных в табл. 4, в которой представлены молекулярные веса одной из фракций полимера, рассчитанные из результатов измерения $[\eta]$ и S_0 в различных средах.

В заключение можно отметить разницу в действии низкомолекулярной соли и органического растворителя на размеры макромолекулы.

1. Добавление соли вызывает скручивание макромолекулы вследствие подавления ионизации и одновременного ухудшения растворителя из-за увеличения содержания в растворе селективного осадителя гидрофобного хребта. Все это ведет к резкому уменьшению размеров макромолекул.

2. Добавление органического растворителя также вызывает ослабление ионизации, но в то же время, во-первых, усиливается взаимодействие зарядов макроионов в среде с более низкой диэлектрической проницаемостью.

Рис. 2. Логарифмическая зависимость S_0 растворов ПМВЭПБ от молекулярного веса в 0,02 (1) и 0,1 н. KBr (2)

Рис. 3. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса фракций ПМВПБ в средах с ионной силой 0,01 (1), 0,04 (2), 0,1 (3), 0,5 (4) и 1,5 (5) (н. KBr)

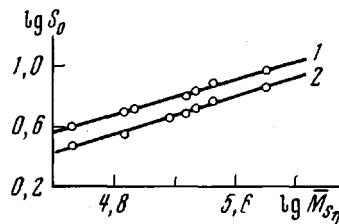


Рис. 2

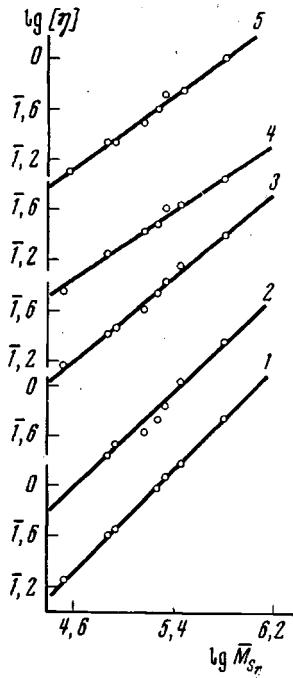


Рис. 3

и, во-вторых, добавление небольшого количества этанола, сольватирующего гидрофобный хребет, несколько улучшает качество растворителя по отношению к молекулам органического полиэлектролита, что и вызывает более медленное падение вязкости при малом увеличении содержания спирта в смеси.

Таким образом, результаты исследований ПМВЭПБ указывают на то, что в растворах умеренной ионной силы и водно-спиртовых смесях макромолекулы основного полиэлектролита имеют конформацию набухшего статистического клубка и по мере увеличения ионной силы и доли органического растворителя приближаются по своим характеристикам к соответствующим незаряженным цепным полимерам, но остаются несколько большими вследствие частичного сохранения электростатических взаимодействий.

Выводы

1. Измерены константы седиментации S_0 фракций поли-2-метил-5-винилэтилпиридинийбромида в 0,02 и 0,1 н. растворах KBr, а также $[\eta]$ в 0,005 – 1,5 н. KBr, 0,002 – 0,5 н. Na_3PO_4 и в системе 0,005 н. KBr – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

2. По результатам измерения определены константы K_n и a , K_s и b в уравнениях типа Марка – Хаувинка – Куна; кроме того, сделана попытка оценки гибкости полимерной цепи для всех систем полимер – растворитель.

3. Постоянство среднегидродинамического молекулярного веса \bar{M}_{S_n} ,

рассчитанного из данных [η] и S_0 в различных системах, указывает на отсутствие межмолекулярной ассоциации цепей полиэлектролита.

4. Показано, что при увеличении ионной силы и доли спирта в растворе гидродинамические характеристики основного полиэлектролита приближаются к соответствующим значениям для незаряженных статистических клубков.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
27 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. U. P. Strauss, E. H. Smith, P. L. Wineman, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3935, 1953.
2. D. T. F. Pals, J. J. Hermans, Recueil. trav. chim., **71**, 433, 1952.
3. U. P. Strauss, E. H. Smith, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 6186, 1953.
4. U. P. Strauss, P. L. Wineman, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 236, 1958.
5. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, С. Н. Любина, Вестник ЛГУ, 1966, № 22, 62.
6. W. Brown, D. Nepley, Makromolek. Chem., **79**, 68, 1964.
7. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
9. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
10. В. Г. Островерхов, И. С. Вакарчук, В. Г. Синявский, Высокомолек. соед., **3**, 1197, 1961.
11. С. Я. Френкель, Успехи физ. н., **53**, 1961, 1954.
12. L. Mandelkern, R. Flory, J. Chem. Phys., **20**, 212, 1952.
13. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
14. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
15. З. Х. Бакауова, В. В. Роганов, Е. А. Бектуров, Изв. АН КазССР, серия химич., 1971, № 2, 81.
16. В. В. Роганов, Л. А. Бимендина, Е. А. Бектуров, Изв. АН КазССР, серия химич., 1970, № 3, 24.
17. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silbergberg, J. Polymer Sci., **14**, 193, 1953.
18. J. Hirst, J. Chem. Phys., **40**, 506, 1960.
19. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Г. Кадыров, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., **A10**, 943, 1968.
20. I. P. Newport, P. J. W. Reynolds, Advances Polymer Sci. and Technol., **50**, 131, 1967.
21. В. В. Роганов, Е. А. Бектуров, З. Х. Бакауова, Изв. АН КазССР, серия химич., 1970, № 5, 81.