

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1976

УДК 541.64 : 532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОМ

*С. А. Ташмухамедов, Ш. А. Азизов, А. Ш. Карабаев,
Э. Т. Цагараев, Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов*

Радиационно-химическим методом синтезированы привитые сополимеры поливинилового спирта с поливинилпироридином и изучены свойства их растворов в муравьиной кислоте. В растворе муравьиной кислоты макромолекулы привитых сополимеров характеризуются рядом особенностей, что показано методами вискозиметрии, электронной микроскопии и сорбции.

При исследовании свойств растворов привитых сополимеров значительный интерес представляют системы, в которых возможны специфические взаимодействия химически разнородных сегментов. К числу таких систем можно отнести привитые сополимеры поливинилового спирта (ПВС) с поливинилпироридином (ПВП), учитывая наличие гидроксильных групп в основной цепи и атомов азота в боковой. По-видимому, это обстоятельство должно отразиться на свойствах их растворов, поскольку конформация макромолекул привитых сополимеров сильно зависит от наличия в их составе функциональных групп.

В связи с этим нами в данной работе изучены свойства растворов привитых сополимеров ПВС – ПВП посредством ряда физико-химических методов.

Для получения привитых сополимеров ПВС – ПВП использовали ПВС Ереванского завода «Поливинилацетат» с $[\eta] = 0,74 \text{ дж/г}$ в воде при 25° и содержанием ацетатных групп 4,27 %. 2-Винилпироридин очищали перегонкой в вакууме при $69–71^\circ / 18 \text{ тор}$, $n_D^{22} 1,5490$, $d^{25} 0,9827$. Привитую сополимеризацию инициировали γ -лучами от источника $^{60}\text{Со}$ смеси полимера и мономера в присутствии воды или метанола. Для выделения привитых сополимеров, не содержащих гомополимеров прививаемого и исходного полимеров, продукты привитой сополимеризации подвергали многочасовой экстракции селективными растворителями (бензол для ПВП и вода для ПВС). Привес исходного полимера определяли после экстракции реакционной смеси бензолом.

Как видно из рис. 1, при прививке в присутствии воды в интервале доз облучения $0,1–3,0 \text{ Мрад}$ привес изменяется по S-образной кривой, резкий подъем которой приходится на интервал $1,0–2,0 \text{ Мрад}$. В случае метанола наблюдается такая же картина, однако эффективность прививки намного меньше, особенно при низких дозах облучения. Можно полагать, что вода, являясь растворителем ПВС, в большей степени разрыхляет структуру полимера и тем самым увеличивает доступность молекул мономера к макrorадикалам полимера. Это подтверждают данные рис. 1 (кривая 3), из которого видно, что с увеличением содержания метанола в водно-метанольной смеси привес плавно уменьшается. Такой путь дает возможность синтезировать при одной и той же дозе облучения ряд привитых сополимеров различного состава. Поэтому для исключения влияния дозы облучения в дальнейшем использовали образцы этой серии опытов. Полученные продукты не растворяются в воде и разбавленных водных растворах минеральных кислот, а также в ДМФ, бензиловом спирте и др. Оказалось, что они растворяются только в муравьиной кислоте и ее смесях с другими растворителями, в частности с диоксаном.

Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе «Тесла» на образцах, полученных испарением растворителя из разбавленных растворов в муравьиной кислоте. Характеристическая вязкость растворов, степень набухания и изотермы сорбции измеряли при 25°, методика определения которых не отличалась от приведенной в работах [1, 2].

При исследовании свойств растворов полимеров обычно значительное внимание уделяется характеристической вязкости растворов, поскольку это свойство тесно связано с конформацией макромолекул и их эффек-

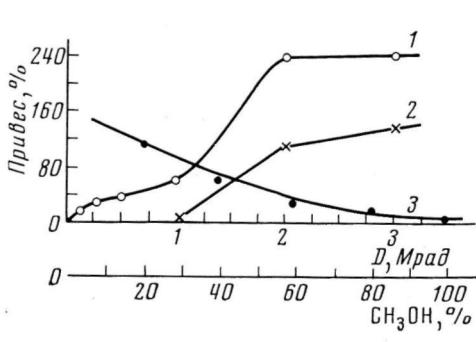


Рис. 1

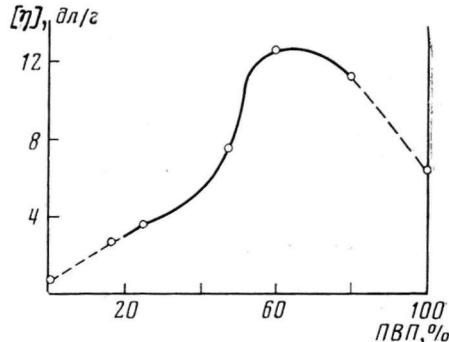


Рис. 2

Рис. 1. Влияние дозы облучения D и природы растворителя на прививку ВП к ПВС (ПВС : ВП = 1,0 : 2,5, концентрация растворителя 30% от веса мономера, мощность облучения 67 рад/сек)

1 — вода, 2 — метанол, 3 — влияние соотношения метанола и воды на прививку ВП к ПВС при ПВС : ВП = 1,0 : 2,5; мощность облучения 67 рад/сек, $D = 1,5 \text{ Мрад}$

Рис. 2. Изменение $[\eta]$ растворов привитых сополимеров ПВС с ПВП от содержания ПВП в растворе муравьиной кислоты

тивными размерами, а также с межцепочечными взаимодействиями. На рис. 2 приведена зависимость изменения $[\eta]$ от содержания ПВП в привитом сополимере, измеренных в растворе муравьиной кислоты. Видно, что эта зависимость имеет резко выраженный максимум, положение которого приходится на 60% ПВП. Большая величина $[\eta]$ гомо-ПВП и еще большие значения ее для привитых сополимеров по сравнению с исходным ПВС указывают на специфический характер взаимодействия боковых це-

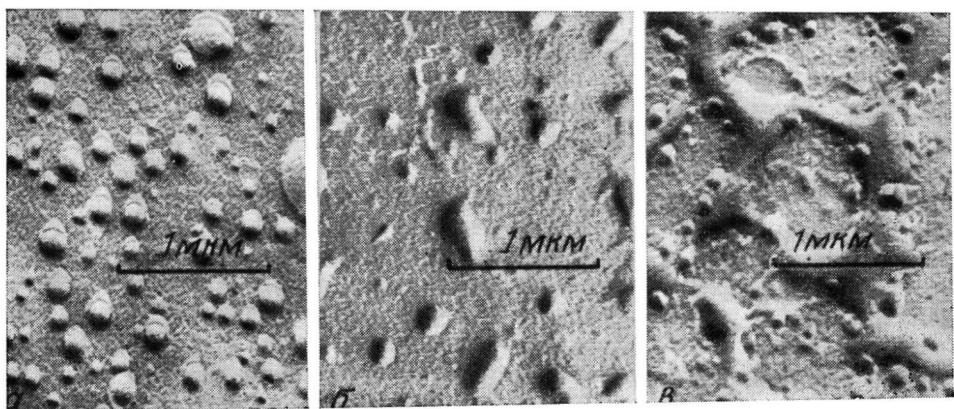


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки:

a — ПВС, $c=0,01$; b — ПВС — ПВП (25,5%), $c=0,1$; v — ПВС — ПВП (47,5%), $c=0,1$

пей ПВП с молекулами муравьиной кислоты. В соответствии с работами [3, 4], в которых изучено взаимодействие пиридина и винилпиридина с карбоновыми кислотами, следует считать, что конформация макромолекул ПВС — ПВП в основном определяется водородными связями, возникающими между звеньями ПВП и молекулами кислоты, а также возможностью переноса протона кислоты к атому азота ВП, что соответствует протонированию атома азота. Это должно способствовать разворачиванию боковых цепей и увеличению размеров макромолекул, что выражается в резком увеличении вязкости раствора. Эти эффекты должны

Рис. 4. Влияние температуры на характеристическую вязкость ПВС, ПВП и их сополимеров в муравьиной кислоте:

1 — ПВС, 2 — 29,3% ПВП, 3 — 39,5% ПВП, 4 — 58,3% ПВП, 5 — ПВП, 6 — механическая смесь ПВС : ПВП = 1 : 1

Рис. 5. Зависимость константы Хаггинса k' , параметра совместности по Зелингеру $\Delta i/\Delta[\eta]$ и по Кригбауму Δb_{12} от состава системы ПВС—ПВП в муравьиной кислоте

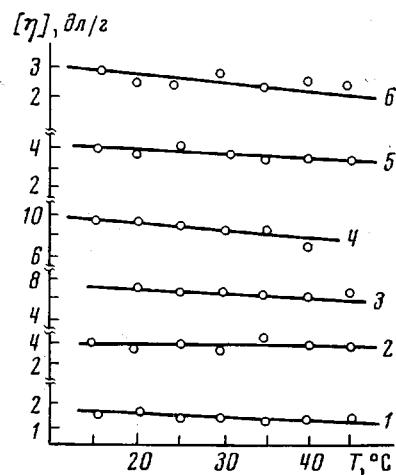


Рис. 4

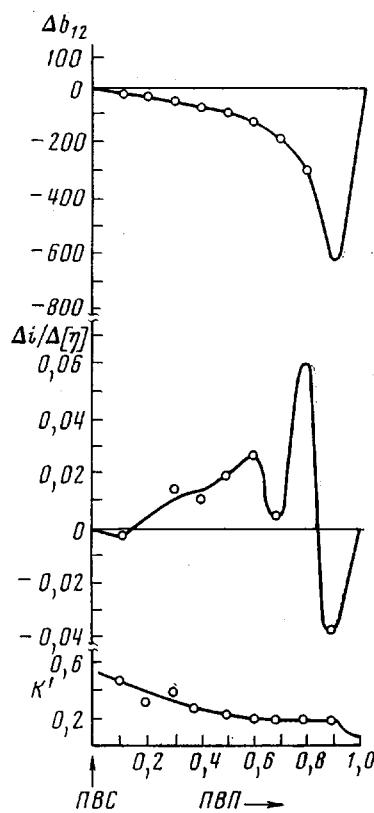


Рис. 5

усиливаться с ростом содержания ПВП, поэтому $[\eta]$ привитого сополимера, содержащего 58,3% ПВП, почти в 10 раз превышает $[\eta]$ исходного ПВС.

Действительно, в результате анализа ИК-спектра сополимера, набухшего в муравьиной кислоте, нами было обнаружено сильное увеличение интенсивности полосы поглощения гидроксильных групп, включенных в водородную связь, в области $3700-2400 \text{ cm}^{-1}$. Полосы поглощения же ПВП при $1572, 1480, 1440 \text{ cm}^{-1}$ смешаются до значений $1550, 1470, 1400 \text{ cm}^{-1}$ соответственно. Следовательно, можно считать, что во взаимодействие вступают как гидроксильные группы основной цепи, так и привитая цепь ПВП. Преобладающее влияние привитой цепи на поведение сополимера сказывается и на характере структурообразования ПВС—ПВП в растворе муравьиной кислоты. Как видно из рис. 3, для исходного ПВС характерна типично глобулярная структура, тогда как для привитых сополимеров имеет место образование крупных анизодиаметрических структур, размер которых возрастает с повышением содержания ПВП.

Как показывает рис. 4, $[\eta]$ гомополимеров ПВП, ПВС и механической смеси их уменьшается с температурой незначительно, а $[\eta]$ привитых сополимеров различного состава почти не изменяется с изменением температуры. Здесь можно также видеть резкое различие в значениях $[\eta]$ механической смеси и привитого сополимера. Следовательно, в интервале температур от 15 до 45° сополимеры не претерпевают никаких конформационных изменений. В ряде работ [5—7] наличие экстремальных точек на кривой температурной зависимости вязкости привитых сополимеров объясняют с точки зрения возможности конформационного перехода от «сегрегированной» структуры к структуре статистического клубка, характерного для полимеров линейного строения. Отсутствие такого явления в данном случае свидетельствует о том, что с увеличением температуры сольватирующая способность растворителя не меняется, и размеры макромолекулярного клубка остаются постоянными.

Сегрегированная структура макромолекул привитых сополимеров объясняется тем, что химически разные полимеры обычно не совместимы в растворе. Несовместимость сегментов различной химической природы в пределах макромолекул приводит к взаимному отталкиванию и тем самым к агрегации сегментов одинаковой химической приро-

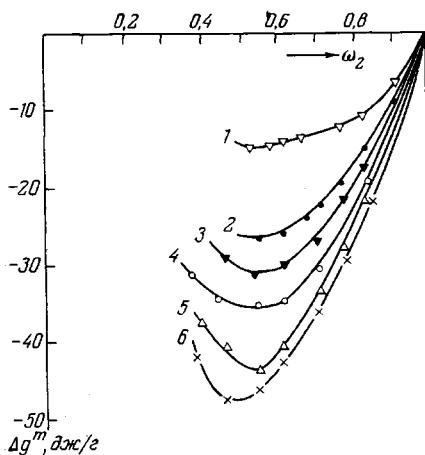


Рис. 6

Рис. 6. Изменение средней свободной энергии смешения от состава в растворе муравьиной кислоты для систем ПВС—ПВП в соотношении:
1 — ПВС; 2 — 0,8 : 0,2; 3 — 0,6 : 0,4; 4 — 0,4 : 0,6; 5 — 0,2 : 0,8; 6 — ПВП

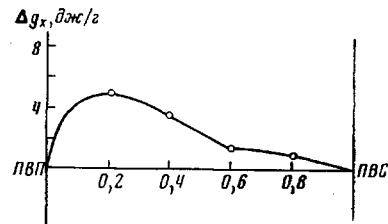


Рис. 7

Рис. 7. Изменение средней свободной энергии Гиббса Δg_x в зависимости от соотношения компонентов в смеси ПВС—ПВП

ды. Поэтому очень важным является установление степени совместимости полимеров, составляющих данный привитой сополимер. Одним из удобных методов получения информации о взаимодействии в растворе макромолекул различной природы является изучение вязкости смесей полимеров. При этом основываются на том предположении [8], что отталкивающие взаимодействия вызывают сжатие клубков, в результате чего вязкость смеси оказывается ниже значений, вычисленных из предположения аддитивности. Если же наблюдается противоположный эффект, считается, что имеет место положительное взаимодействие.

Согласно полученным нами вискозиметрическим данным, при всех изученных концентрациях (0,075—0,6%) механических смесей наблюдались положительные отклонения экспериментальных данных от аддитивных значений, что указывает на преобладание взаимодействия между макромолекулами данной пары полимеров в растворе муравьиной кислоты. Отклонение растет с повышением содержания ПВП в смеси. Можно полагать, что такая картина свидетельствует о взаимодействии разнородных макромолекул. Однако такое качественное рассмотрение может при-

вести к ошибочным выводам, так как совместимость зависит от многих, иногда противоположных факторов [8, 9]. Поэтому для количественной оценки степени совместимости были сделаны расчеты, согласно теоретическим моделям Кригбаума — Уолла [10] и Зелингера [11], исходя из данных по вязкости механических смесей. Как видно из рис. 5, согласно модели Кригбаума — Уолла, указанная пара полимеров является несовместимой, так как параметр совместимости Δb_{12} при всех соотношениях смеси имеет отрицательное значение, и кривая изменения этих величин обнаруживает резкий минимум при содержании ПВП $> 0,8$, что свидетельствует об ассоциации однородных молекул. Характерно, что именно в этой области составов наблюдаются экстремальные точки на кривой параметров совместимости по Зелингеру $\Delta i/\Delta[\eta]$ и малые значения констант Хаггинса k' . Очевидно, взаимодействие молекул муравьиной кислоты с гидроксильными группами ПВС и атомами азота ПВП будет благоприятствовать возможности их контакта, особенно в процессе получения пленки выпариванием раствора, когда возможно проникновение разнородных молекул в ассоциат того или иного компонента. Поэтому нами были изучены пленки механических смесей ПВС и ПВП измерением сорбции паров муравьиной кислоты пленками, полученными из раствора в муравьиной кислоте. Расчет термодинамической устойчивости смесей полимеров различного состава проводили по методике, предложенной Тагер в работе [12]. Как видно из рис. 6, кривые средней свободной энергии смешения механических смесей лежат между кривыми для соответствующих гомополимеров, а значения Δg_s , характеризующие термодинамическую устойчивость, являются положительными (рис. 7), что указывает на несовместимость данной пары полимеров. Следовательно, можно сказать, что для смесей ПВС и ПВП как в растворе, так и в твердом состоянии характерна ассоциация однородных макромолекул.

Природа боковой цепи в привитом сополимере обычно вызывает уменьшение сродства полученных продуктов к одним жидкостям и увеличение — к другим. Об этом можно было судить по данным набухания привитых сополимеров, которые с повышением содержания ПВП уменьшались для воды (растворитель ПВС) и увеличивались для метанола (растворитель ПВП). В случае же муравьиной кислоты наблюдалась очень большие значения сорбции, что свидетельствует о сильном взаимодействии компонентов привитого сополимера с растворителем. Действительно, рассчитанные из изотерм сорбции значения χ параметров взаимодействия Флори — Хаггинса [13] подтверждают это. Как следует из рис. 8, для исходного ПВС значения χ положительны и уменьшаются с разбавлением. Совершенно иная картина наблюдается для привитых сополимеров. Для них значения χ отрицательны во всей изученной области составов, что указывает на специфический характер взаимодействия молекул растворителя с полимером. Видно, что это обусловлено привитыми ветвями ПВП, так как для гомо-ПВП наблюдаются большие отрицательные значения χ . Эти данные являются доказательством преобладающего влияния привитого компонента на особенности поведения макромолекул ПВС — ПВП в растворе.

Ташкентский государственный университет
им. В. И. Ленина

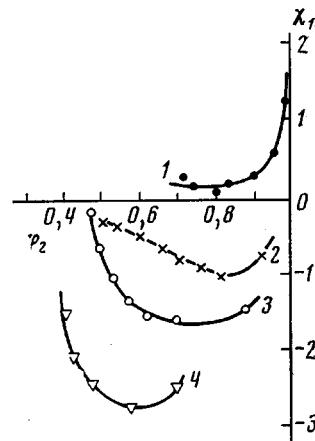


Рис. 8. Концентрационная зависимость параметра взаимодействия Флори — Хаггинса:

1 — ПВС, 2 — ПВС — ПВП (25,5%), 3 — ПВС — ПВП (47,5%), 4 — ПВП

Поступила в редакцию
30 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *C. A. Ташмухамедов, Х. У. Усманов, Р. С. Тиллаев*, Высокомолек. соед., *A10*, 379, 1968.
2. *C. A. Ташмухамедов, Х. У. Усманов, Р. С. Тиллаев*, Изв. вузов, Химия и химич. технология, *12*, 490, 1969.
3. *Г. В. Гусакова, Г. С. Денисова, А. Л. Смолянский, В. М. Шрайбер*, Докл. АН СССР, *193*, 1065, 1970.
4. *И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., *A14*, 1847, 1972.
5. *A. Dondos*, Europ. Polymer J., *5*, 767, 1969.
6. *A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit*, Makromolek. Chem., *130*, 233, 1969.
7. *M. Girolamo, J. R. Urwin*, Europ. Polymer J., *7*, 693, 1971.
8. *B. Bohmer, D. Berek, S. Florian*, Europ. Polymer J., *6*, 471, 1970.
9. *C. Vasile, J. R. Schmider*, Makromolek. Chem., *141*, 127, 1971.
10. *W. R. Krigbaum, F. T. Wall*, J. Polymer Sci., *5*, 505, 1950.
11. *J. Zelinger, V. Heidingsfeld*, Sb. Vysoke. Chemiko-technologicke Praze, Organika chemie a technologie., *9*, 63, 1966.
12. *А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, М. В. Цилиноткина*, Высокомолек. соед., *A14*, 1423, 1972.
13. *P. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.