

статочны для проявления эффектов внутримолекулярного доннановского равновесия.

Таким образом, привлечение выводов теории доннановского равновесия позволяет объяснить особенности концентрационной зависимости диффузионного движения цепных полимеров в растворе.

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию
16 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщикова, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., A10, 74, 1968.
2. В. В. Цветков, В. С. Сказка, С. Я. Любина, Г. В. Тарасова, Н. А. Никитин, Г. А. Отрадина, Укр. физич. ж., 12, 290, 1967.
3. В. С. Сказка, Г. В. Тарасова, В. М. Ямщикова, И. А. Стрелина, Е. А. Плиско, Л. А. Нуцьга, Высокомолек. соед., A19, 2247, 1977.
4. Z. Alexandrowicz, E. Daniel, Biopolymers, 1, 447, 1963.
5. E. Daniel, Z. Alexandrowicz, Biopolymers, 1, 473, 1963.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
7. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.

УДК 541.64:547.39:546.47

СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — $ZnCl_2$

*Касаин В. А., Лачинов М. Б., Симонян Р. А.,
Боронина О. В., Зубов В. П., Кабанов В. А.*

Исследования кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии комплексообразователей (КО) — кислот Льюиса — показали, что одним из существенных кинетических эффектов в этих системах является значительное падение константы обрыва k_o на начальных стадиях полимеризации при концентрациях КО в исходных растворах MMA — KO выше некоторого порогового значения. Поскольку реакция обрыва цепи контролируется взаимной диффузией макрорадикалов, то в [1, 2] было высказано предположение, что указанные кинетические особенности обусловлены изменением конформационных и диффузионных характеристик макромолекул, а следовательно, и макрорадикалов ПММА с изменением концентрации KO в системе MMA — KO. Цель данной работы — изучение методом светорассеяния поведения макромолекул ПММА в бинарном растворителе MMA — $ZnCl_2$ различного состава в условиях, моделирующих полимеризационные системы.

ПММА получали методом радикальной полимеризации и подвергали фракционированию по общепринятым методам. Для исследований использовали фракции с $\bar{M}_w=1,6 \cdot 10^5$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,25$. MMA, ингибиранный гидрохиноном, перегоняли под вакуумом. Перегнанный мономер содержал следы ингибитора, что предотвращало его самопроизвольную полимеризацию при использовании в качестве растворителя в опытах по измерению светорассеяния. Эти опыты проводили на фотозелектрическом нефелометре типа CPG-21 фирмы Shimadzu (Япония). Прибор калибровали по бензолу, принимая, что $R_{90}=48,5 \cdot 10^{-6}$. Перед измерением растворы обеспыливали фильтрованием через тонкопористые стеклянные фильтры со средним диаметром пор, не превышающим 1,2 μm . Растворители считали обеспыленными, если асимметрия не превышала 1,04.

Инкремент показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре типа DR=48 фирмы Shimadzu в термостатируемых кюветах.

«Кажущуюся» молекулярную массу определяли, как принято в теории светорассеяния [3]. «Истинную» молекулярную массу ПММА определяли методом светорассеяния в различных однокомпонентных растворителях. При этом значения молекулярной массы в различных растворителях отличались не более чем на 6%.

Коэффициент избирательной сорбции $\beta = -\frac{\partial v_1}{\partial c}$, где v_1 — объемная доля $ZnCl_2$ в смешанном растворителе, в качестве которого в данном случае выступает система MMA — $ZnCl_2$; c — концентрацию полимера — определяли согласно [3] по уравнению

$$\beta = \left(\frac{M_k^{0,5}}{M^{0,5}} - 1 \right) \frac{\partial n/\partial c}{\partial n/\partial v_1},$$

где M_k — кажущаяся молекулярная масса, измеренная в смешанном растворителе; M — истинная молекулярная масса; $\partial n/\partial c$ — инкремент показателя преломления ПММА в растворе в смеси MMA — $ZnCl_2$; $\partial n/\partial v_1$ — инкремент показателя преломления системы MMA — $ZnCl_2$; β — коэффициент избирательной сорбции, показывающий уменьшение объемной доли свободного (несвязанного с ПММА) $ZnCl_2$ при увеличении концентрации полимера.

На рис. 1 и в таблице представлены экспериментальные данные, полученные при исследовании рассеяния света растворами в бинарных растворителях MMA — $ZnCl_2$ различного состава. Видно, что увеличение содержания $ZnCl_2$ в системе приводит к увеличению кажущихся молекулярных масс ПММА, причем при концентрации $ZnCl_2$, равной 0,325 г/мл, кажущаяся молекулярная масса ПММА возрастает почти в 10 раз. Такое сильное увеличение кажущихся молекулярных масс ПММА не связано с агрегацией в разбавленных растворах ПММА в смесях MMA с $ZnCl_2$, о чем свидетельствует отсутствие асимметрии индикаторис светорассея-

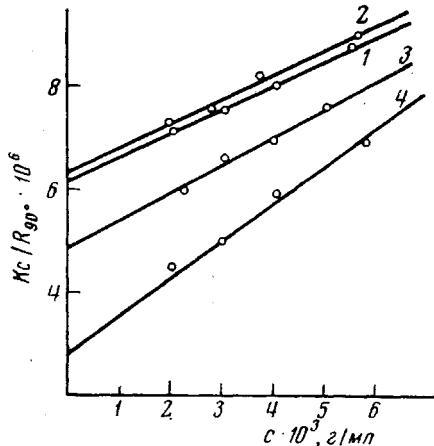


Рис. 1

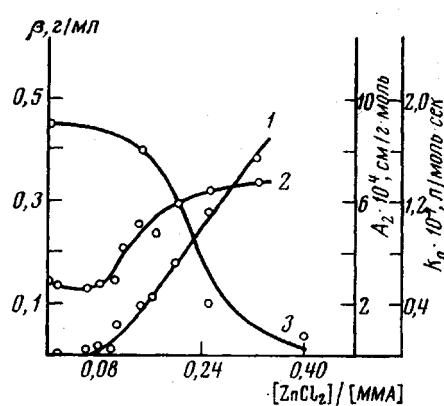


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости K_c/R_{90° от концентрации ПММА в смесях MMA — $ZnCl_2$ при концентрации $ZnCl_2$ в бинарном растворителе MMA — $ZnCl_2$, равной 0 (1); 0,012 (2); 0,080 (3) и 0,165 г/мл (4)

Рис. 2. Зависимости коэффициента избирательной сорбции β (1) и второго вириального коэффициента A_2 (2) растворов ПММА в бинарном растворителе MMA — $ZnCl_2$ от состава растворителя и зависимость константы скорости обрыва цепи (3) при радикальной полимеризации MMA в присутствии $ZnCl_2$ от содержания КО в мономерной смеси по данным [2]

ния. Увеличение кажущихся молекулярных масс полимеров в смешанных растворителях при отсутствии агрегации макромолекул в растворах согласно [4] объясняют избирательной сорбцией одного из компонентов растворителя на макромолекулах, что приводит в рассматриваемом случае к росту локального показателя преломления полимерного клубка.

Из рис. 2 (кривая 1) следует, что при $[ZnCl_2] < 0,08 \text{ г/мл}$ $\beta \approx 0$, т. е. $ZnCl_2$ распределяется равномерно между мономером и звеньями полимерных цепей. Увеличение концентрации $ZnCl_2$ выше значения 0,08 г/мл приводит к появлению и росту избирательной сорбции, что свидетельствует о предпочтительном связывании $ZnCl_2$ в этой области со сложноэфирными

**Результаты исследования светорассеяния растворами ПММА
($\bar{M}_w = 16,0 \cdot 10^4$) в смесях MMA-ZnCl₂***

[ZnCl ₂] в растворе, г/мл	$\bar{M}_w(\text{каж}) \cdot 10^{-4}$	$\frac{\partial n}{\partial c}$	$\beta, \text{мл/г}$	$A_2(\text{каж}) \cdot 10^4,$ $\text{см}^2/\text{г} \cdot \text{моль}$
0	16,1	0,0754	—	2,85
0,012	15,6	0,0450	—	2,75
0,060	17,8	0,0725	0,0120	2,60
0,080	18,5	0,0710	0,0168	2,75
0,106	17,5	0,0690	0,0100	2,90
0,115	26,3	0,0670	0,0583	4,15
0,141	35,0	0,0660	0,0976	5,10
0,165	37,7	0,0650	0,1074	4,70
0,200	60,0	0,0635	0,1836	5,90
0,250	100,0	0,0610	0,2826	6,40
0,325	166,0	0,0566	0,3882	6,75

* $dn/dv_1 = 0,3238 \text{ см}^{-1}$.

группами макромолекул ПММА ($\beta > 0$). Иными словами, наблюдаемая в этой системе избирательная сорбция $ZnCl_2$ на макромолекулах ПММА проявляется лишь выше некоторой «пороговой» концентрации хлористого цинка в растворе. Наличие пороговой концентрации при сорбции низкомолекулярных веществ на макромолекулах синтетических полимеров — факт не тривиальный. Немногочисленные теоретические работы по избирательной сорбции в трехкомпонентных системах полимер — смешанный растворитель, основанные на рассмотрении решеточной модели растворов полимеров, предсказывают наличие экстремальной зависимости параметра избирательной сорбции от состава растворителя. Подобные зависимости были обнаружены для большинства экспериментально исследованных систем [5], в которых, однако, ни один из компонентов смешанного растворителя не обладал способностью образовывать прочные связи со звеньями макромолекул. Аномальная зависимость параметра избирательной сорбции $ZnCl_2$ на ПММА от соотношения $[ZnCl_2]/[\text{ММА}]$, по-видимому, обусловлена спецификой образования координационных связей между сложноэфирными группами макромолекул и молекулами $ZnCl_2$.

Дополнительную информацию об особенностях взаимодействия $ZnCl_2$ с ПММА можно получить, исследуя влияние состава смешанного растворителя на его термодинамическое качество по отношению к ПММА. На рис. 2 приведена зависимость вторых вириальных коэффициентов от содержания $ZnCl_2$ в системе ПММА — ММА — $ZnCl_2$. Как видно, в области небольших концентраций $ZnCl_2$ ($c < 0,08 \text{ г/мл}$), где еще не наблюдается избирательной сорбции, присутствие комплексообразователя практически не сказывается на величине A_2 , т. е. на термодинамическом качестве растворителя. Однако дальнейшее повышение содержания $ZnCl_2$ приводит к резкому росту значений A_2 в той области концентраций, где наблюдается увеличение параметра избирательной сорбции. Иными словами, ПММА, комплексно связанный с $ZnCl_2$, лучше растворим в бинарном растворителе, чем свободный ПММА.

Сопоставление хода изменения термодинамических параметров, описывающих поведение макромолекул ПММА в бинарном растворителе MMA — $ZnCl_2$ (β и A_2) с ходом изменения k_0 рекомбинации макrorадика-

лов при полимеризации в системе MMA – ZnCl₂ (рис. 2, кривая 3) показывает, что эти величины хорошо коррелируют друг с другом: нарастание избирательной сорбции сопровождается резким падением k_0 . Поскольку скорость рекомбинации, как известно, определяется скоростью диффузии активных концов встретившихся клубков растущих цепей, надо полагать, что избирательная сорбция комплексообразователя звеньями макромолекул приводит к значительному замедлению сегментальной диффузии. Механизм этих явлений является предметом дальнейших исследований.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Ф. Самарину за измерение M_n использованной фракции ПММА.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
2. М. Б. Лачинов, Б. М. Абуэль-Хаир, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 504, 1973.
3. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.
4. R. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debye, I. R. McCarthy, J. Chem. Phys., 14, 687, 1946.
5. H. Lange, Makromolek. Chem., 63, 209, 1963.

УДК 541.64:532.77

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА СВОЙСТВА ЕГО РАСТВОРОВ

Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Домничева Н. А.,
Бройтман А. Я., Будтов В. П.

Водные растворы ПВС широко применяются в технике, медицине и пищевой промышленности. В ряде работ [1–5] установлена корреляция между условиями омыления ПВА и свойствами водных растворов сополимеров винилового спирта (ВС) и винилацетата (ВА) и высказано предположение, что наблюдаемая корреляция обусловлена влиянием условий омыления ПВА на внутримолекулярное распределение звеньев в полимере. Однако существует мнение, что сополимеры с небольшим содержанием одного из сомономеров (до ~5%) по свойствам аналогичны соответствующим гомополимерам.

В настоящей работе проведено сравнительное изучение свойств ПВС с различным внутримолекулярным распределением звеньев ВА при содержании их в полимере до 5%.

Все образцы ПВС синтезировали из одного и того же линейного ПВА со средней вязкостной степенью полимеризации 230. ПВС-1 и ПВС-2 получали путем щелочного омыления в смеси ацетон – вода (6 : 4 по объему) и в этаноле соответственно. ПВС-3 получали реацетилированием полностью омыленного ПВС в среде вода – уксусная кислота. Полимеры очищали от продуктов реакции путем переосаждения и экстракции этанолом.

Долю изолированных ВА-звеньев и находящихся в блоках из двух и более звеньев, определяли методом ИК-спектроскопии по полосам поглощения 1710 и 1730 cm^{-1} соответственно.

Температуру плавления ПВС определяли методом дифференциальнотермического анализа.

Поверхностное напряжение $\Delta\sigma$ определяли методом отрыва кольца.

Для измерения оптической плотности D и двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) готовили 3%-ные водные и водно-этанольные (1 : 1 по объему) растворы ПВС.