

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1979

УДК 541.64:539.195:547.313

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТА С ЭТИЛЕНОМ

Будтов В. П., Беляев В. М., Отрадина Г. А.

Измерены характеристические вязкости $[\eta]$, коэффициенты диффузии D и седиментации S фракций привитого сополимера винилацетата с этиленом. Определены ММР исходных образцов указанного сополимера и линейного поливинилацетата, являющегося основой привитого сополимера. На основании сравнения ММР и анализа гидродинамических свойств линейного ПВА и привитого сополимера винилацетата с этиленом сделано заключение о хаотически разветвленной структуре последнего. Определено эффективное число узлов выявлений m макромолекулярных цепей привитого сополимера.

Получение полимеров с заданными свойствами выдвинуло вопрос о синтезе макромолекул определенного химического или пространственно-строения. В данной работе исследованы гидродинамические и конформационные свойства сополимера этилена с винилацетатом, полученного путем прививки этилена на ПВА. В работах [1—3] изучали гидродинамические свойства образцов и фракций статистического сополимера и было установлено влияние содержания этилена на эти свойства. Кроме того, при некоторых способах получения было показано наличие разветвленности в цепи сополимера (максимальная разветвленность наблюдалась у высокомолекулярных образцов, полученных при дробной загрузке мономера в процессе полимеризации) и дана количественная оценка параметров разветвленности. В связи с этим актуальной проблемой является разработка методик определения молекулярных параметров разветвленных сополимеров и проверка этих методик на специально синтезированных объектах. При этом решается вопрос об идентификации структуры макромолекул, получаемой в реальных технических условиях.

Исследовали фракции сополимера этилена с винилацетатом. Основой для сополимера служил ПВА, полученный полимеризацией в эмульсии. В качестве эмульгатора использовали проксанол в количестве в вес.% от содержания винилацетата. Полимеризацию винилацетата проводили в присутствии инициатора (персульфат калия+метабисульфит натрия) при 60°. Прививку этилена вели в автоклаве под давлением 300 атм.

Образцы сополимера фракционировали методом дробного осаждения гексаном из раствора полимера в ацетоне. Средний состав фракций \bar{x} определяли спектроскопически при измерении отношения оптических плотностей полос поглощения 2940 и 1380 см^{-1} , связанных с наличием этиленовых и винилацетатных звеньев соответственно.

Характеристические вязкости фракций $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Уббелоде при малом напряжении сдвига.

Коэффициенты диффузии D измеряли с помощью интерференционного диффузиометра Цветкова. Расчет коэффициентов диффузии проводили по методу площадей и максимальных ординат; концентрация исследуемых растворов не превышала $0,08 \text{ г}/\text{см}^3$.

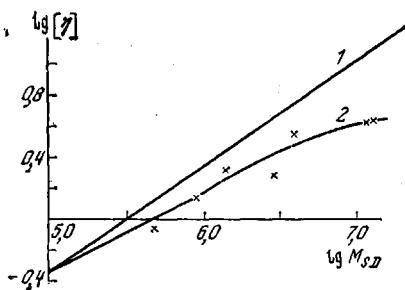


Рис. 1

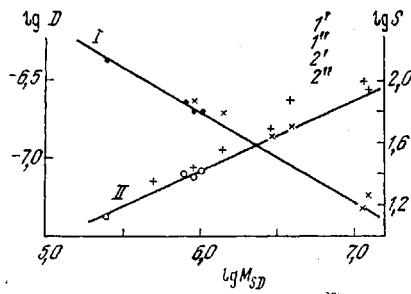


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_{sd}$ для фракций ПВА (1) и сополимера (2)

Рис. 2. Зависимость $\lg D$ (I) и $\lg S$ (II) от $\lg M_{sd}$ для фракций ПВА (I', I'') и фракций сополимера ($2', 2''$)

Рис. 3. Зависимость $[\eta] M_{sd}^{-\frac{1}{2}}$ (a) и $\frac{kT}{\eta_0 D M_{sd}^{1/2}}$ (б) от $M_{sd}^{1/2}$ для фракции ПВА (1) и сополимера (2)

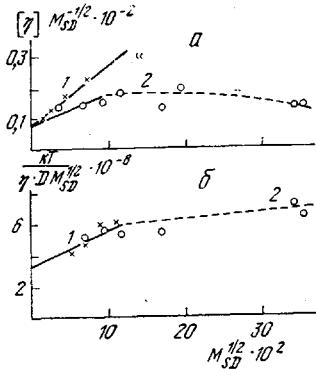


Рис. 3

Изменение констант седиментации S проводили на ультрацентрифуге 3110 фирмы «МОМ» (Венгрия). При измерениях учитывали концентрационные эффекты и влияние гидростатического сжатия. Величины молекулярных масс M_{sd} рассчитывали по формуле Сведберга

$$M_{sd} = \frac{RTS}{D(1-\bar{v}\rho_0)}, \quad (1)$$

где ρ_0 — плотность растворителя, а \bar{v} — удельный парциальный объем полимера, который измеряли с помощью цикнометра ($\bar{v}=0,870 \text{ см}^3/\text{г}$).

Измерения величин $[\eta]$, D , S проводили в ацетоне при температуре 20°. В табл. 1 представлены результаты измерения величин $[\eta]$, D , S , содержания этилена \bar{x} в сополимере (выражение в весовых долях), а также результаты расчета молекулярных масс M_{sd} сополимера и нескольких фракций ПВА, явившегося «основой» для данного привитого сополимера. Видно, что фракционирование привело к разделению сополимера по молекулярной массе, поскольку различия по \bar{x} , как видно из табл. 1, не носят систематического характера.

Определение равновесной жесткости макромолекулярных цепей. На рис. 1 представлена зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_{sd}$ для фракций линейного ПВА (кривая 1) по данным работ [4, 5] и для фракций сополимера (кривая 2). Большой разброс точек на кривой 2 можно объяснить некоторым различием содержания этилена \bar{x} в разных фракциях, хотя четкой зависимости величины $[\eta]$ от \bar{x} не наблюдается. На рис. 2 представлены зависимости $\lg D$ и $\lg S$ от $\lg M_{sd}$ для фракций ПВА и сополимера. Для фракций ПВА, являющейся «основой» сополимера, зависимости $\lg D \sim f(\lg M_{sd})$ и $\lg S \sim f(\lg M_{sd})$ представляют собой прямые, которые описываются соотношениями

$$[\eta] = 1,58 \cdot 10^{-4} M_{sd}^{0,69} \quad (2)$$

$$D = 4,5 \cdot 10^{-4} M_{sd}^{-0,56} \quad (3)$$

$$S = 6,0 \cdot 10^{-2} M_{sd}^{1-0,56} \quad (4)$$

Таблица 1

Гидродинамические характеристики привитого сополимера винилацетата
с этиленом и его линейной «основы»— поливинилацетата

Фракция, №	\bar{x} , вес. доли	$[\eta]$, дл/г	$D \cdot 10^7$, см ² /сек ⁻¹	S , ед. Сведберга	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$A \cdot 10^{10}$, эрз·град ⁻¹
Привитый сополимер						
1	1,3	4,3	0,6	89,2	12,5	2,3
2	7,1	4,3	0,5	100,0	11,6	2,0
3	12,2	3,6	1,6	76,9	3,8	4,1
4	1,7	2,0	1,4	50,0	2,9	2,7
5	2,7	2,1	2,0	35,7	1,4	3,2
6	6,0	1,4	2,4	27,7	0,9	2,8
7	0	0,9	3,5	21,7	0,5	2,9
Поливинилацетат						
1	—	—	2,0	26,3	1,02	—
2	—	—	2,0	24,7	0,90	—
3	—	—	2,32	24,6	0,79	—
4	—	—	4,2	13,2	0,24	—

Измерение $[\eta]$, D , S и M_{SD} для фракций сополимера и ПВА позволяют определить размеры сегмента Куна A макромолекул данных полимеров. Величины показателей степени в уравнениях (2) и (3) указывают на то, что для определения A необходимо применять теории, учитывающие наличие объемных эффектов [6]. Размер сегмента Куна A может быть определен путем построения зависимости $[\eta]M^{-\frac{1}{2}}$ от $M^{\frac{1}{2}}$ (рис. 3, а). Эта зависимость представляет собой прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезки $K_{[\eta]} = \Phi(h_0^2/M)^{\frac{1}{2}}$, где $\Phi = 2,8 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — значение постоянной Флори в θ -условиях и $(h_0^2)/M = Al_0/M_0$ (l_0 — длина мономерного звена в направлении основной цепи, M_0 — молекулярная масса мономерного звена). Для привитого сополимера, содержание этилена x в котором равно $\approx 10\%$, $M_0 = 86$, $l_0 = 2,5 \text{ \AA}$.

Размер сегмента Куна A может быть определен и из данных по измерению коэффициентов диффузии D [7, 8] с помощью построения зависимости $kT/D\eta_0 M^{\frac{1}{2}}$ от $M^{\frac{1}{2}}$ (рис. 3, б). Отрезок на оси ординат K_D равен $P(h_0^2/M)^{\frac{1}{2}}$, где $P = 5,2$ — постоянная в теории поступательного трения.

Размер сегмента Куна A макромолекулярных цепей ПВА, рассчитанный из данных по $[\eta]$ и D , равен 14 \AA , что согласуется с литературными данными. Размер сегмента Куна A макромолекулярных цепей сополимера, рассчитанный из данных по $[\eta]$ и D для низкомолекулярных фракций № 5–8 (табл. 1), также равен 14 \AA . Однако для более высокомолекулярных фракций наблюдаются отклонения от прямой: значения ординат кривых 2 на рис. 3, а, б уменьшаются с увеличением M фракций. Такое уменьшение значений $[\eta]M^{-\frac{1}{2}}$ и $kT/D\eta_0 M^{\frac{1}{2}}$ можно объяснить ростом разветвленности макромолекулярных цепей этих фракций, что приводит к уменьшению $[\eta]$ и увеличению D по сравнению со значениями данных величин для линейного полимера одинаковой молекулярной массы.

В последнем столбце табл. 1 даны величины гидродинамического инварианта $A_0 = \dot{\eta}_0 T^{-1} D([\eta]M)^{\frac{1}{2}}$, где $\dot{\eta}_0$ — вязкость растворителя. Для гибкоцепных гауссовых полимеров величина инварианта A_0 обычно остается постоянной в широкой области молекулярных масс, не зависит от величины объемных эффектов и равна $(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ эрг·град⁻¹ [9]. Для фракций сополимера величина инварианта A , несколько меньше этого значения и равна $(2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$ эрг·град⁻¹. Причиной уменьшения величины A_0 может являться как полидисперсность [10], так и наличие разветвленности макромолекулярных цепей [11].

Определение параметров длиноцепной разветвленности привитого сополимера. Знание весовой доли этилена \bar{x} каждой фракции привитого сополимера позволяет в принципе определить величину a — отношение молекулярной массы полимера, находящейся в ветвях, к молекулярной массе «основы». Если предположить, что ветвями привитого сополимера является полиэтилен, то, зная величину \bar{x} , можно определить a

$$a = \frac{mM_{\text{ветви}}}{M_{\text{основы}}} = \frac{\bar{x}}{1-\bar{x}} \quad (5)$$

С другой стороны, величину a исследуемого привитого сополимера можно определить, зная его молекулярную массу M и молекулярную массу «основы» M_0 .

$$a = \frac{M - M_0}{M_0} \quad (6)$$

Даже для фракции № 3 сополимера, содержащего наибольшее количество этилена, значение a , рассчитанное по формуле (5), равно $13,9 \cdot 10^{-2}$, в то время как расчет a для этой фракции по формуле (6) дает $a=6,0$. Таким образом, наблюдается резкое различие величин a , рассчитанное по содержанию этилена и по увеличению M_{sd} в результате прививки. Этот факт указывает на то, что увеличение молекулярной массы привитого сополимера не может быть объяснено лишь прививкой полиэтилена к линейному ПВА. В связи с этим представляет интерес более детальное рассмотрение изменения ММ до и после прививки. Для этого необходимо сопоставить молекулярную массу ПВА и привитого сополимера при графическом фракционировании. Проведение такой операции корректно в том случае, когда прививка этилена носит статистический характер *.

Переход от интегрального массового к интегральному числовому ММР представляет собой трудоемкий процесс, требующий промежуточных графических построений. Однако можно вывести аналитическое выражение, связывающее интегральную весовую долю w_n с интегральной числовой долей w_n макромолекул, характеризующихся молекулярной массой от 0 до M . Известно, что

$$g_n = \frac{M}{M_n} g_n, \quad (7)$$

где g_n — дифференциальная числовая доля макромолекул молекулярной массы от M до $M+dM$, а g_n — дифференциальная весовая доля таких молекул

$$w_n = \frac{\int_0^M Mg_n dM}{M_n}, \quad (8)$$

тогда

$$M_n w_n = \int_0^M Mg_n dM = w_n(M_i) M_i - \int_0^{M_i} w_n dM \quad (9)$$

* Мы считаем, что доля молекул dn/n , характеризующихся молекулярной массой от M до $M+dM$, остается неизменной в результате прививки, в то время как весовая доля таких молекул при прививке изменяется.

Производя графическое фракционирование, т. е. разбивая интегральное массовое распределение на i долей, получаем

$$\begin{aligned} w_{w_1} M_1 &= \frac{w_{n_1} M_1}{2} \\ w_{w_2} M_2 &= w_{n_2} \frac{M_2 + M_1}{2} - w_{n_1} \frac{M_2 - M_0}{2} \\ \vdots \\ w_{w_i} M_i &= w_{n_i} \frac{M_i + M_{i-1}}{2} - \sum_{k=0}^{i-1} \frac{M_{k+1} - M_{k-1}}{2} \end{aligned} \quad (10)$$

Формула (10) позволяет упростить переход от интегральной массовой функции распределения к интегральной числовую функцию ММР и рассчитать величину

$$a_i = \left. \frac{M - M_0}{M_0} \right|_{w_{n_i} = \text{const}} \quad (11)$$

На рис. 4 представлены интегральные массовые и числовые функции ММР поливинилацетата и сополимера. Ниже представлены величины a_i ,

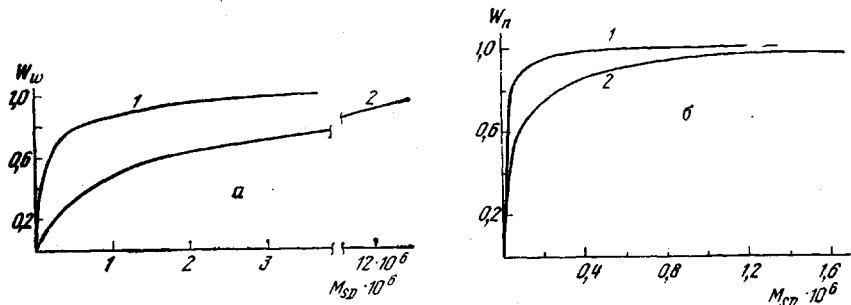


Рис. 4. Интегральные массовая (а) и числовая (б) функции ММР ПВА (1) и сополимера (2)

рассчитанные с помощью формулы (5), и a_2 , рассчитанные по формуле (11) с помощью графического фракционирования.

Фракция, №	1	2	3	4	5	6	7
$a_1 \cdot 10^2$	1,3	7,6	13,9	1,7	2,8	5,3	0
a_2	10,4	13,5	6,0	5,4	4,1	3,7	3,6

Видно, что для всех фракций сополимера a_2 превышает a_1 в 100 раз и более.

Можно предположить, что увеличение ММ привитого сополимера по сравнению с молекулярной массой ПВА произошло в основном не за счет прививки этилена к ПВА, а вследствие увеличения ММ последнего. Это может быть следствием образования мицелл [12], возникших из-за усиления взаимодействия той части сополимера (этиленовые блоки), для которой выбранный растворитель является плохим. Второй причиной подобного явления может быть тот факт, что прививка этилена и обрыв растущей цепи полиэтилена рекомбинацией может происходить так, что одна и та же ветвь полиэтилена будет принадлежать двум различным макромолекулярным цепям «основы». В этом случае привитой сополимер представляет собой хаотически разветвленный ПВА, ветви которого связаны блоками этилена*. Число центров ветвления m сополимера можно оценить, используя аналитические выражения, связывающие факторы

* Функциональность таких узлов ветвлений равна 4.

разветвленности $g = (\bar{R}^2)_p / (\bar{R}^2)_n$ и $h = f_p / f_n$ с числом центров ветвлений m [13, 14]

$$g = \left(\frac{4m}{3\pi} + \sqrt{1 + \frac{m}{6}} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$$h^{-1} = 0,457 (1+3m)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{1,19}{\sqrt{1+m}} \right) \quad (13)$$

Фактор h определяется по величине отношения коэффициентов диффузии или седиментации разветвленного и линейного полимера одной и той же молекулярной массы

$$h = \frac{D_n}{D_p} \Big|_{M=\text{const}} = \frac{S_n}{S_p} \Big|_{M=\text{const}}$$

Фактор g из наших экспериментальных данных количественно может быть оценен лишь при использовании соотношения типа $g_n = g^e$, где $g_n = [\eta]_p / [\eta]_n$; $[\eta]_p$ и $[\eta]_n$ – вязкости разветвленного и линейного полимеров одной и той же молекулярной массы. Для статистически разветвленных ПЭ низкой плотности [15] и ПВА [16] было найдено, что $\epsilon = 1,3 - 1,5$. Таким образом, по соотношениям (12) и (13), предполагая, что $g_n = g^{1,5}$, мы можем оценить число центров ветвлений m сополимера. В табл. 2 при-

Таблица 2

Параметры длинноцепной разветвленности привитого сополимера винилацетата с этиленом

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	g_n	m_1	h	m_2	m_3
1	12,5	0,43	10,0	0,73	6,0	11
2	11,6	0,36	15,0	0,87	1,1	10
3	3,8	0,66	3,0	0,59	30,0	4
4	2,9	0,44	10,0	0,80	2,0	7
5	1,4	0,77	1,5	0,83	1,5	7
6	0,9	0,69	2,5	0,88	1,0	6
7	0,6	0,69	2,5	0,85	1,5	6

ведены значения M_{SD} , g_n , h , m_1 , рассчитанные по (12) и m_2 , рассчитанное по (13). С другой стороны, зная интегральные числовые функции ММР сополимера и ПВА, представленные на рис. 4, можно определить число узлов ветвления фракций сополимера как отношение молекулярной массы M привитого сополимера к соответствующей молекулярной массе основы M_0 .

$$m_3 = \frac{M}{M_0} \Big|_{w_{n_t} = \text{const}} \quad (14)$$

В последнем столбце табл. 2 приведены величины m_3 исследуемых фракций сополимера.

Сравнивая величины m_1 , m_2 и m_3 , можно убедиться в том, что качественно все они отражают рост числа центров ветвлений m с ростом ММ, но количество центров ветвлений m_3 , рассчитанное по формуле (14), хорошо совпадает с m_1 , в то время как m_2 , определяемое с помощью измерения коэффициентов диффузии и седиментации, несколько отличается от значений m_1 и m_3 , причем максимальное различие наблюдается для фракции № 3, весовая доля этилена которой наибольшая из всех исследованных фракций.

Таким образом, проведенное исследование показало, как, зная ММР исходного и разветвленного полимеров, можно получать информацию о числе ветвлений. Изучение гидродинамических свойств привитого сополимера, $[\eta]$, D , S и ММР линейного ПВА и сополимера позволило не только выяснить структуру привитого сополимера (хаотически разветвленный ПВА с привитым к нему полиэтиленом), но и оценить число ветвлений, возникших в результате прививки этилена. Из сопоставления данных, представленных в табл. 2, можно сделать вывод о том, что прививка этилена в большей степени повлияла на коэффициенты диффузии D фракций сополимера, чем на их характеристическую вязкость.

Охтинское научно-производственное
объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
5 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Беляев, В. П. Будтов, С. Я. Френкель, Н. В. Даниэль, Высокомолек. соед., А14, 2335, 1972.
2. В. М. Беляев, В. П. Будтов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б15, 66, 1973.
3. В. М. Беляев, В. П. Будтов, Н. В. Даниэль, Сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1978.
4. J. Masuda, Kobunshi kagaku, 13, 540, 1956.
5. A. Shultz, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3422, 1952.
6. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
7. J. M. Cowie, S. Bywater, Polymer, 6, 197, 1965.
8. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеппникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нигран, Высокомолек. соед., А11, 349, 1969.
9. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964, стр. 417.
10. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А18, 2606, 1976.
11. Н. М. Домареев, З. А. Смирнова, В. П. Будтов, А. Ф. Докукина, Г. А. Отрадина, Б. Д. Петеркин, Л. Л. Сульженко, Пласт. массы, 1975, № 2, 31.
12. Е. А. Бектуров, Тройные полимерные системы в растворах, «Наука», Алма-Ата, 1975.
13. M. Kurata, M. Fukatsu, J. Chem. Phys., 41, 2934, 1964.
14. B. Zimm, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
15. T. Hama, K. Yamaguchi, T. Suzuki, Makromolec. Chem., 155, 283, 1972.
16. W. Graessley, O. Sito, K. Nagasubramanian, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1955, 1969; W. Graessley, P. Harting, W. Vy, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1919, 1969.

THE HYDRODYNAMICAL AND CONFORMATIONAL PROPERTIES OF GRAFT COPOLYMER OF VINYL ACETATE WITH ETHYLENE

Budtov V. P., Belyaev V. M., Otradina G. A.

Summary

The characteristic viscosities $[\eta]$, diffusivities D and sedimentation coefficients S of a fraction of the graft copolymer of vinyl acetate with ethylene have been measured. The molecular-mass distributions of initial specimens of the mentioned copolymer and linear polyvinyl acetate being the basis of the graft copolymer, are determined. On the basis of a comparison between the molecular-mass distribution and the analysis of the hydrodynamical properties of the linear polyvinyl acetate and graft copolymer of vinyl acetate with ethylene, a conclusion is made about a chaotically branched structure of the latter. The effective number of nodes of the exposures of m macromolecular chains of the graft copolymer is determined.
