

водящее к увеличению ММ ( $\bar{M}_n=900$ ,  $\bar{M}_w=1190$ ). Замена водных промывок нейтрализацией продукта гидролитической конденсации водным раствором аммиака в случае гидролиза в дихлорметане не оказывает влияния на ММР. Вероятно, влияние полярного растворителя на межмолекулярную конденсацию более существенно, чем влияние разбавленного водного раствора аммиака.

Необходимо отметить стабильность во времени полученных нейтральных продуктов гидролитической конденсации. Характер кривых ММР продуктов гидролитической конденсации не меняется после хранения в течение ~8 месяцев. Для примера на рис. 2 приведены результаты ГПХ продукта гидролитической конденсации метилфенилдихлорсилина водой с последующей нейтрализацией водным раствором аммиака.

Авторы выражают признательность проф. В. А. Попомаренко за критические замечания и внимание к работе.

Государственный научно-исследовательский  
институт химии и технологии  
элементоорганических соединений

Поступила в редакцию  
12 XII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Антипин, В. Н. Маркин, Р. В. Клыгина. Изв. вузов СССР, Химия и химическая технология, XIX, 646, 1976.
2. Р. В. Клыгина, Л. М. Антипин, А. И. Борисенко, С. И. Клещевникова, Э. И. Абрамова. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 13, 1924, 1977.
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, Т. И. Сунеканц, Высокомолек. соед., A12, 20, 1970.
4. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Н. В. Перцов, В. А. Темниковский, Л. Н. Пронина, Высокомолек. соед., A19, 466, 1977.

УДК 541.64:547.314:532.77

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ВЯЗКОСТЬ И ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

Даниелян В. А., Сардарян А. Е., Бархударян В. Г.,  
Мацоян С. Г.

Установленные ранее отрицательные значения констант Хаггинса для низкомолекулярных фракций полидиметилвинилэтинилкарбинола (ПДМВЭК), а также аномальные значения асимметрии светорассеяния растворов его фракций в метаноле объяснялись наличием макромолекулярных ассоциатов полимера, стабилизованных меж- и внутримолекулярными водородными связями между гидроксильными группами полимерных цепей [1]. Возможность устранения таких связей посредством добавления едкого натра и мочевины была проверена исследованием вязкости и светорассеяния метанольных растворов указанного полимера в присутствии акцепторов водородных связей [2]. Макромолекулярная ассоциация посредством водородных связей наблюдалась также другими авторами, в частности, на примере водных растворов полиэтиленгликоля [3].

Цель данной работы — осмометрическое исследование метанольных растворов ПДМВЭК в присутствии едкого натра и мочевины для получения дополнительной информации о состоянии макромолекул полимера. Кроме того, указанным методом исследовали также растворы полимера в растворителях, акцептирующих водородные связи — диоксане и ТГФ.

Образцом для исследования в данной работе являлся нефракционированный ПДМВЭК, способ получения которого описан в работе [1]. Измерения  $[\eta]$  и  $\bar{M}_n$  проводили в условиях, подобных для изоионного разбавления Палса — Германса [2]. Вязкости растворов измеряли в капиллярном вискозиметре типа Уббелоде при температуре  $20 \pm 0,1^\circ$ .

Определяли осмотические давления растворов ПДМВЭК в разных растворителях – диоксане, ТГФ, метаноле – в интервале концентраций 0,3–1,2 г/100 мл, а также в метаноле с добавлением едкого натра и мочевины, взятых в количествах, соответствующих экстремальным значениям характеристических вязкостей. Осмотрические измерения проводили при  $25 \pm 0,05^\circ$  в четырех осмометрах одновременно статическим методом, используя металлический однокамерный осмометр типа Хельфрица с двумя мембранными, объемом ячейки 7,5 мл и диаметром 45 мм. Использовали мембранные типа «U» Ultrafilter «MFG» – Gottingen, которые хранили в этиловом спирте.

Исследовали образец полимера с  $\bar{M}_n = 4,9 \cdot 10^4$  ( $\bar{M}_w$  того же образца, определенного светорассеянием в метаноле [2], составляла  $1,33 \cdot 10^5$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,71$ ).

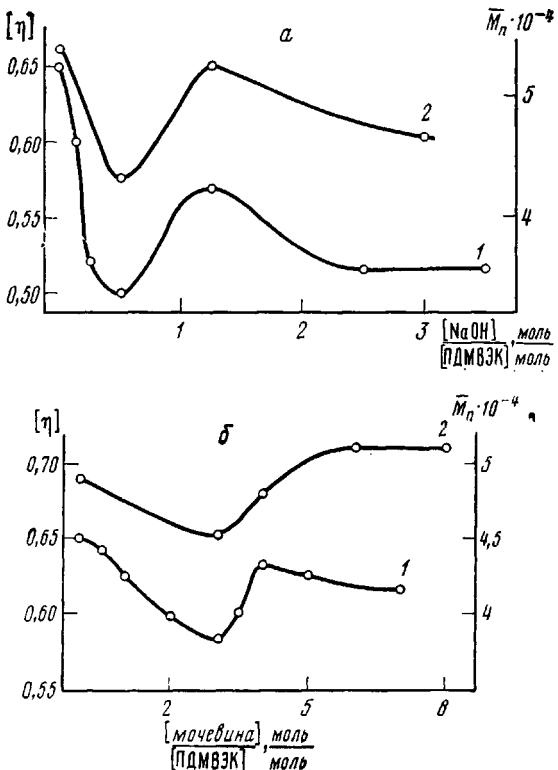


Рис. 1. Зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  (1) и среднечисленной молекулярной массы  $\bar{M}_n$  (2) растворов ПДМВЭК в метаноле при добавлении  $\text{NaOH}$  (а) и мочевины (б) от соотношения  $[\text{NaOH}] : [\text{ПДМВЭК}]$  (а) и  $[\text{мочевина}] : [\text{ПДМВЭК}]$  (б)

Характеристические вязкости растворов полимера  $[\eta]$  измеряли в чистом метаноле и при добавлении акцепторов водородных связей едкого натра и мочевины – при разных соотношениях, причем наблюдали прохождение значений  $[\eta]$  через экстремальные точки (рис. 1). Параллельно в точках минимумов и максимумов  $[\eta]$ , а также на плато измеряли зависимости осмотического давления от концентрации  $\pi/c = f(c)$  при соответствующих отношениях акцепторводородных связей: ПДМВЭК, представленные на рис. 2. Для наглядности вычисленные по данным рис. 2 значения среднечисленных молекулярных масс полимера  $\bar{M}_n$  приведены в виде кривых совместно с вискозиметрическими кривыми на рис. 1.

По данным рис. 2 были также вычислены вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  и соответствующие параметры взаимодействия  $\mu$  между полимером и растворителем (параметры Флори – Хагганса) по формуле [4]:  $A_2 = \bar{v}^2 (1/2 - \mu) / V_1$ , где  $\bar{v}$  – парциальный удельный объем полимера,  $V_1$  –

мольный объем растворителя. Концентрационные зависимости этих величин для едкого натра и мочевины приведены на рис. 3.

Для сравнения на рис. 4 наряду с осмотрическими данными для образца полимера в метаноле приведены также зависимости  $\pi/c = f(c)$  для растворов полимера в диоксане и ТГФ без добавления акцепторов водородных связей.

По совокупности полученных в настоящей работе и ранее [2] данных можно сделать следующие заключения. Прохождение значений  $[\eta]$ ,  $M_n$ ,

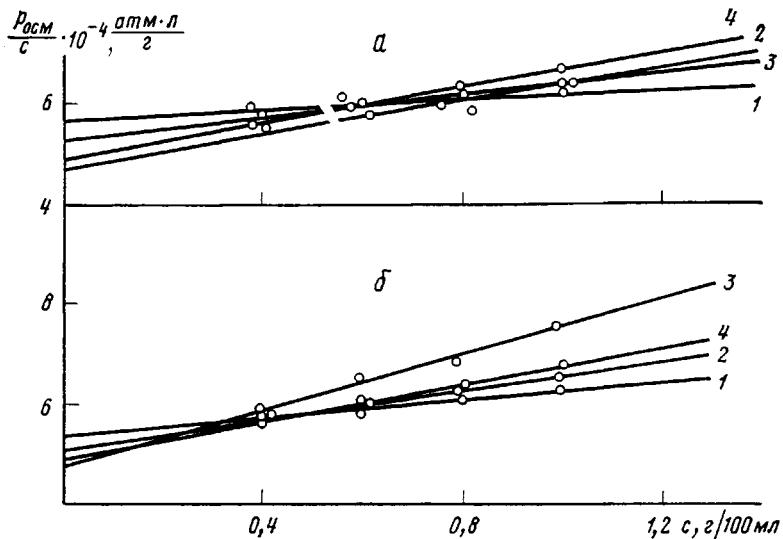


Рис. 2. Зависимости приведенного осмотического давления от концентрации растворов ПДМВЭК в чистом метаноле (1) и при добавлении NaOH (а) и мочевины (б) в количествах, соответствующих экстремальным значениям характеристической вязкости  $[\eta]$  на рис. 1

а: минимум —  $[NaOH] : [ПДМВЭК] = 0,5$  (2); максимум —  $[NaOH] : [ПДМВЭК] = 1,25$  (3); плато —  $[NaOH] : [ПДМВЭК] = 3,0$  моль/моль (4); б: минимум —  $[мочевина] : [ПДМВЭК] = 3,0$  (2); максимум —  $[мочевина] : [ПДМВЭК] = 4,0$  (3); плато —  $[мочевина] : [ПДМВЭК] = 6,0$  и  $8,0$  моль/моль (4)

$A_2$  и  $\mu$ , а также размеров макромолекул ПДМВЭК [2] через экстремальные точки в зависимости от содержания в растворе акцептора водородных связей указывает на то, что как под действием едкого натра, так и мочевины в метанольных растворах полимера происходят ассоциативно-диссоциативные процессы. Так как последние могли быть вызваны как прямым взаимодействием акцепторов водородных связей с макромолекулами, так и посредством растворителя (нарушением его структуры) для исключения одной из альтернатив были исследованы внешняя (растворитель) и внутренняя (раствор) равновесные среды в осмотических ячейках. Титрованием NaOH и ИК-спектральным определением концентрации мочевины было установлено равенство концентраций акцепторов водородных связей в растворителе и растворе полимера. Это обстоятельство позволило исключить предположение об ассоциации акцепторов водородных связей с макромолекулами ПДМВЭК и приписать наблюдаемые эффекты нарушению структуры метанола путем разрушения и перестройки ассоциатов молекул последнего.

Наблюдаемые минимальные значения  $M_n$ ,  $A_2$  и размеров макромолекул в минимальных точках вязкости позволяют отметить факт глубокого разрушения макромолекулярных ассоциатов до отдельных макромолекул с разрывом межклубковых водородных связей. Измеренные значения молекулярных параметров в соответствующих точках надо считать максимально приближенными к истинным. Кроме того, минимальные значения

$A_2$  и размеров макромолекул [2] наряду с близкими к 0,5 значениями  $\mu$  говорят о максимальном приближении растворов с разрушенными ассоциатами к  $\theta$ -состоянию с наименьшим взаимодействием полимер — растворитель.

Увеличение количества акцепторов, приводящее к максимальным значениям  $[\eta]$ ,  $\bar{M}_n$ , размеров макромолекул и  $A_2$  и к уменьшению  $\mu$ , по-ви-

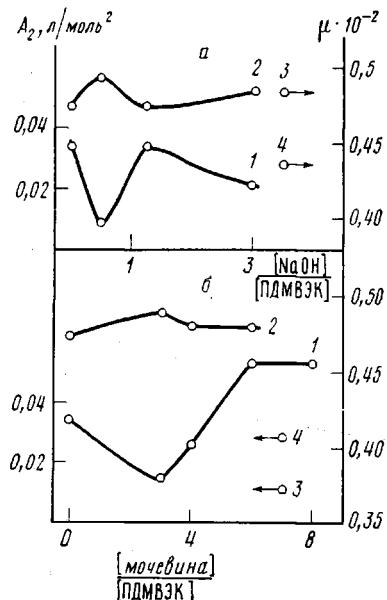


Рис. 3. Зависимости второго виримального коэффициента  $A_2$  (1) и параметра взаимодействия  $\mu$  (2) от отношения  $[\text{NaOH}]:[\text{ПДМВЭК}]$  (а) и  $[\text{мочевина}]:[\text{ПДМВЭК}]$  (б) в метаноле, 3а, 4а — значения  $\mu$  в чистых диоксане и ТГФ соответственно, 3б, 4б — значения  $A_2$  в тех же растворителях

димому, можно объяснить разрывом внутриклубковых водородных связей, увеличением объема клубков и перестройкой их в новые ассоциаты.

Дальнейшее увеличение концентраций NaOH и мочевины приводит к равновесному состоянию, характеризующемуся некоторым разрушением

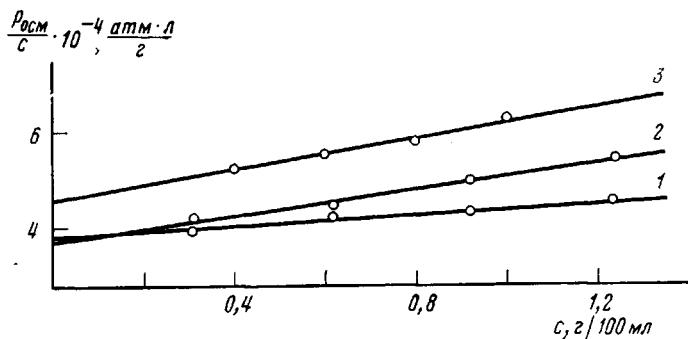


Рис. 4. Зависимости приведенного осмотического давления от концентрации растворов ПДМВЭК в диоксане (1), ТГФ (2), метаноле (3); среднечисленные молекулярные массы  $\bar{M}_n$  ПДМВЭК равны  $5,96 \cdot 10^4$  (1);  $6,1 \cdot 10^4$  (2) и  $4,9 \cdot 10^4$  (3)

новых ассоциатов в случае NaOH, но без достижения значений параметра, соответствующих точке минимума  $[\eta]$ . В случае мочевины наблюдается даже некоторое увеличение  $\bar{M}_n$  по сравнению с его первоначальным значением. Сравнение всех приведенных данных для NaOH и мочевины позволяет сделать заключение о том, что NaOH является более эффективным акцептором водородных связей, чем мочевина. Наконец, данные рис. 4 показывают также, что ассоциация макромолекул ПДМВЭК в диоксане и

ТГФ больше, чем в метаноле (в отсутствие акцепторов водородных связей).

Таким образом, общим выводом данной работы можно считать необходимость измерения молекулярных и термодинамических параметров ПДМВЭК в присутствии эффективных акцепторов водородных связей при концентрациях последних, обеспечивающих минимальные значения характеристических вязкостей растворов полимера.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступила в редакцию  
13 XII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, А. Е. Сардарян, С. Г. Мацоян, Арм. химич. ж., 22, 774, 1969.
2. В. Г. Бархударян, А. Е. Сардарян, В. А. Даниелян, С. Г. Мацоян, Арм. химич. ж., 26, 423, 1973.
3. K. Ghosh, B. C. Chaterjee, A. Sarkar, Colloid and Polymer Sci., 254, 429, 1976.
4. C. E. Bresler, B. L. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965.

УДК 541.64:547 (39+538.141)

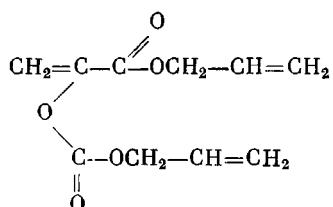
### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ 2-(АЛЛИЛ-(*n*-ПРОПИЛ)ОКСИКАРБОНИЛОКСИ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И СТИРОЛОМ

Холоденко Г.Э., Лихтеров В.Р., Этлис В.С.,  
Померанцева Э.Г., Чернов А.Н.

Установление взаимосвязи между структурой и реакционной способностью ненасыщенного соединения в реакциях мономер – радикал представляет одну из основных проблем химии полимеров.

В ряде работ приведены результаты исследования сополимеризации несопряженных диенов с эфирами метакриловой кислоты и стиролом [1, 2]. Показано, что процесс может быть осуществлен таким образом, что реагировать будет одна двойная связь диена [3]. В этом случае образуется термопластичный полимер, имеющий остаточную ненасыщенность, который может далее вступать в реакцию, давая трехмерный полимер за счет образования поперечных связей.

В этой связи несомненный интерес может представить аллил-2-(аллилоксикарбонилокси)акрилат, имеющий двойные связи разного типа



В настоящей работе мы изучили сополимеризацию аллил-2-(аллилоксикарбонилокси)акрилата (I) со стиролом и метилметакрилатом (ММА) в растворе бензола. Для выяснения влияния заместителя в молекуле I на реакционную способность акриловой двойной связи проводилось сравнительное исследование сополимеризации *n*-пропил-2-(*n*-пропилоксикарбонилокси)акрилата (II) с названными мономерами.

Как видно из рисунка, а, сополимеры I и II с MMA для любых исходных соотношений мономеров обогащены звеньями MMA. Кривые состава сополимеров стирола с I и II имеют точки азеотропа (рисунок, б).