

УДК 541.64:532.5

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ
С ПИРАЗОЛЬНЫМ ЦИКЛОМ**

*Шаталов Г. В., Позина Е. Н., Михантьев Б. И.,
Преображенский С. А.*

Определены константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка и исследованы гидродинамические свойства поли-1-винилметилпиразола и поли-1-метакрилоилдиметилпиразола в ряде растворителей с помощью вискозиметрии и светорассеяния. Показано, что гидродинамические параметры отвечают гибкоцепным полимерам винилового ряда.

Важность изучения свойств растворов полимеров для понимания процессов структурообразования и особенностей их конформационного состояния показана на примере продуктов с гребнеобразной и звездной структурой макромолекул [1, 2].

Полимеры с азольными циклами в боковой цепи наряду с полиазолами приобретают практическое значение в связи с их катализитической активностью, повышенной свето- и термостойкостью и другими свойствами. В то же время сведения о растворах таких полиалкенилазолов имеются лишь для поливинилимидазола [3, 4].

Цель данной работы — изучение гидродинамических характеристик полимеров с пиразольным циклом в различных растворителях в зависимости от структуры элементарного звена макроцепи. В связи с этим объектами исследования явились поли-1-винилдиметилпиразол (ПВДП) и поли-1-метакрилоилдиметилпиразол (ПМДП), характеризующиеся, в отличие от многих представителей этого класса полимеров, хорошей растворимостью.

ПВДП синтезировали полимеризацией 25 г 1-винил-3,5-диметилпиразола с 0,16 г (0,64 вес.%) азодизобутиронитрила при 70° в течение 10 мин с выходом 13,5 г (54,0%). Полимер выделяли растворением полимеризата в ацетоне и высаживанием его водой, после чего сушили в вакууме при 60–70° до постоянного веса.

ПМДП получали из 36 г 1-метакрилоил-3,5-диметилпиразола в 40%-ном растворе диоксана с 0,09 г (0,25 вес.%) азодизобутиронитрила полимеризацией в течение 7 час при 70°. Продукт высаживали *n*-гексаном. Выход составил 14,5 г (46,5%).

ПВДП в количестве 13,5 г с $[\eta]=0,68 \text{ дL/g}$ (20°, бензол) фракционировали из 1%-ного раствора его в ацетоне водой при 41°, а 14,5 г ПМДП с $[\eta]=0,22 \text{ дL/g}$ (20°, ацетон) — *n*-гексаном из 1%-ного раствора полимера в ацетоне при 20°. При этом выделено по 10 фракций каждого полимера. Потери фракционирования в случае ПВДП составили 5,2%, а при использовании ПМДП — 7%.

Вискозиметрические измерения проводили при 20° в вискозиметре Уббелоде при анализе пяти концентраций каждой фракции полимера, получаемых последовательным разбавлением первоначального раствора. Величины $[\eta]$ выделенных фракций ПВДП измеряли в бензole, диоксане, ацетоне, а фракций ПМДП — в хлороформе, ТГФ и ацетоне.

Молекулярные массы M_w фракций полимеров определяли светорассеянием на приборе ФПС-3М в вертикально поляризованном свете с длиной волны $\lambda=546 \text{ нм}$ в интервале углов 30–150° и рассчитывали по методу двойной экстраполяции Зимма [5]. При измерениях интенсивностей рассеянного света I_0 использовали растворители, обеспыленные многократной перегонкой. Растворы фракций полимеров очищали фильтрованием их через стеклянные фильтры. Концентрация растворов составляла 1,0–0,1 г/дл в зависимости от величины M_w фракций. Разбавление исходных растворов проводили фильтрованием обеспыленного растворителя в измерительную

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики фракций ПВДП и ПМДП

Фракция, №	ПВДП					ПМДП				
	вес. доля фракции, %	$M \cdot 10^{-3}$	[η], дЛ/г			вес. доля фракции, %	$M \cdot 10^{-3}$	[η], дЛ/г		
			бензол	диоксан	ацетон			хлороформ	ТГФ	ацетон
1	9,37	70	0,21	0,14	0,10	6,01	80	0,10	0,09	0,06
2	10,54	125	0,34	0,21	0,14	10,58	133	0,14	0,13	0,08
3	10,15	170	0,39	0,26	0,17	12,98	143	0,15	0,14	0,09
4	11,48	221	0,46	0,30	0,20	13,19	294	0,24	0,20	0,12
5	11,01	240	0,50	0,34	0,22	7,57	640	0,40	0,29	0,17
6	8,98	410	0,69	0,47	0,27	6,46	1350	0,57	0,40	0,22
7	10,15	450	0,78	0,50	0,31	6,46	2430	0,74	0,53	0,27
8	9,92	1020	1,20	0,95	0,47	12,65	4780	0,96	0,72	0,33
9	7,81	1450	1,59	1,15	0,58	11,26	—	1,30	1,01	0,42
10	10,55	2000	2,01	1,51	0,70	7,11	—	1,50	1,15	0,47

Таблица 2

Значения констант K_{η} и α в уравнении $[\eta] = K_{\eta} \cdot M^{\alpha}$ при 20°

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	α
ПВДП	Бензол	1,24	0,666
	Диоксан	0,80	0,672
	Ацетон	1,82	0,571
ПМДП	Хлороформ	4,19 *	0,685
	ТГФ	1,50	0,575
	Ацетон	1,70	0,517

* $K \cdot 10^5$.

ячейку. Инкремент показателя преломления dn/dc замеряли на рефрактометре ИРФ-23, снабженном дифференциальной кюветой. Найденные значения dn/dc для ПВДП составили в бензole 0,067, в диоксане 0,110, в ацетоне 0,148; для ПМДП в ацетоне и хлороформе – 0,160 и 0,100 соответственно.

Результаты по фракционированию и светорассеянию представлены в табл. 1, где величины M_w для ПВДП определены в бензоле, а для ПМДП – в ацетоне.

Измерения I_0 проводили для фракций ПВДП в бензоле и ацетоне; для фракций ПМДП – в хлороформе и ацетоне. Значения второго вириального коэффициента A_2 и среднего радиуса инерции (R^2) $^{1/2}$ рассчитывали из диаграмм Зимма, характерных для молекулярно-дисперсных растворов.

Изучаемые ПВДП и ПМДП характеризуются значительной полидисперсностью, что следует из дифференциальных кривых ММР, полученных на основании данных фракционирования (рис. 1). Оба полимера характеризуются широким мономодальным распределением. Степень полидисперсности M_w/M_n , рассчитанная из кривых ММР, для ПВДП составляет 1,90 и для ПМДП – 2,64.

Из зависимости $\lg [\eta] \sim f(\lg M)$, найденной для функций ПВДП в растворе бензола, диоксана, ацетона и для фракций ПМДП в хлороформе, ТГФ и ацетоне, определены значения K_{η} и α соотношения Марка – Куна – Хаувинка $[\eta] = K_{\eta} M^{\alpha}$ (рис. 2, 3). Из приведенных данных следует, что для ПМДП наблюдается в случае всех применяемых растворителей отклонение от линейности в области высоких молекулярных масс (свыше $7 \cdot 10^5$). Это свидетельствует о том, что макромолекула полимера является разветвленной, т. е. имеет место увеличение плотности разветвления с ростом молекулярной массы полимера [5].

Найденные значения величин K_η и α в области линейной зависимости $\lg[\eta] \sim \lg M$ (табл. 2) для обоих полимеров в исследуемых растворителях показывают, что бензол и диоксан для ПВДП, а также хлороформ для ПМДП являются термодинамически хорошими ($\alpha \sim 0,7$). Значения α для полимеров в других используемых растворителях, находящиеся в интервале 0,5–0,6, указывают на то, что они являются термодинамически плохими [6]. Это также прослеживается и при сравнении величин $[\eta]$ растворов ПВДП и ПМДП. Так, для фракций ПВДП характеристические вязкости, найденные в случае бензольного раствора, больше по сравнению с $[\eta]$,

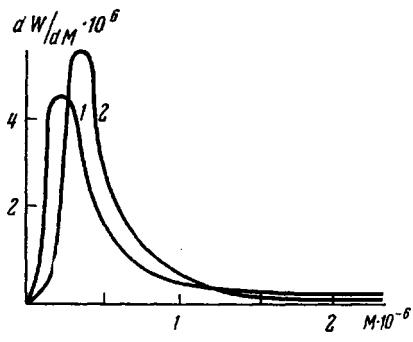


Рис. 1

Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР по данным фракционирования:
1 – ПВДП, 2 – ПМДП

Рис. 2. Зависимость $\lg[\eta] \sim \lg M$ для ПВДП: 1 – бензол, 2 – диоксан, 3 – ацетон

Рис. 3. Зависимость $\lg[\eta] \sim \lg M$ для ПМДП: 1 – хлороформ, 2 – ТГФ, 3 – ацетон

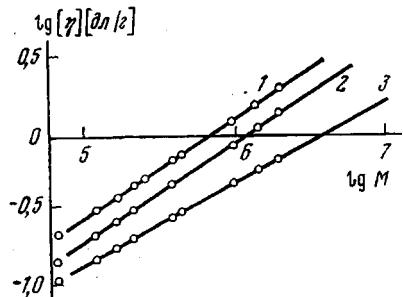


Рис. 2

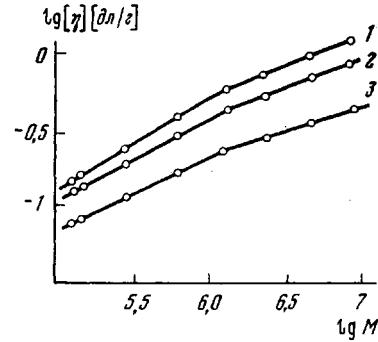


Рис. 3

полученными при использовании ацетона. Такая же закономерность имеет место и для фракций ПМДП, т. е. значения $[\eta]$, измеренные в ацетоне, практически в 2 раза меньше величин $[\eta]$, определенных в хлороформе.

Исследование влияния природы растворителя на величины второго вириального коэффициента A_2 и среднего радиуса инерции $(R^2)^{1/2}$ также показали, что значения этих параметров закономерно убывают при переходе от хорошего растворителя к плохому (табл. 3). В хороших растворителях имеет место осмотическое набухание макромолекулярного клубка и увеличивается расстояние между концами цепи. Так, значения A_2 для фракций ПВДП в бензole и ПМДП в хлороформе на порядок выше значений A_2 , измеренных для обоих полимеров в ацетоне. Величины $(R^2)^{1/2}$ для фракций ПВДП в бензole практически в 2 раза превосходят значения $(R^2)^{1/2}$, измеренные в ацетоне. Для ПМДП величины $(R^2)^{1/2}$ в ацетоне ниже значений $(R^2)^{1/2}$, измеренных в хлороформе.

Для оценки параметра невозмущенных размеров K_0 применено соотношение Фиксмана – Штокмайера $[\eta]/M^{1/2} = K_0 + 0,51 \Phi_0 B M^{1/2}$ [7]. Для ПВДП значения K_0 в бензоле, диоксане, ацетоне соответственно составляют $0,71 \cdot 10^{-3}$, $0,48 \cdot 10^{-3}$ и $0,38 \cdot 10^{-3}$. Для ПМДП это соотношение было использовано в области линейной зависимости $\lg[\eta] \sim \lg M$, при этом значения K_0 составляют в хлороформе $0,46 \cdot 10^{-3}$, в ацетоне $0,23 \cdot 10^{-3}$. Полученные величины K_0 использованы для определения значения сегмента Куна:

Таблица 3

Вторые вириальные коэффициенты и размеры макромолекул фракций
ПВДП и ПМДП

Фракция, №	ПВДП				ПМДП			
	$A_2 \cdot 10^7$		$(R^2)^{1/2}$, Å		$A_2 \cdot 10^7$		$(R^2)^{1/2}$, Å	
	бензол	ацетон	бензол	ацетон	хлороформ	ацетон	хлороформ	ацетон
1	11,4	0,945	630	270	3,17	0,214	470	365
2	8,1	0,535	805	350	2,63	0,182	550	410
3	5,8	0,320	910	400	2,58	0,178	565	420
4	4,5	0,218	995	450	1,95	0,139	690	490
5	3,8	0,163	1050	480	1,45	0,108	870	580
6	2,4	0,072	1250	580	1,10	0,083	1080	680
7	2,1	0,063	1340	605	0,87	0,069	1270	780
8	0,9	0,016	1900	850	0,66	0,055	1570	910

A и стерического фактора σ , характеризующего степень заторможенности внутреннего вращения в полимерных цепях. Из зависимости $K_e = (A \cdot l / M_0)^{1/2} \Phi_e$, которая следует из соотношения Фиксмана – Штокмайера, найдены величины сегмента Куна. Для обоих полимеров наблюдается увеличение значения A при переходе от плохого растворителя к хорошему. Для ПВДП значения сегмента Куна составляют 25 Å (ацетон) и 38 Å (бензол), для ПМДП — 24 Å (ацетон) и 38 Å (хлороформ). Из соотношения

$\sigma = \frac{M_0^{1/2} K_e^{1/2}}{3,08 \cdot 10^{-8} \Phi_e^{1/2}}$ [6] найдены значения стерического фактора, которые

для ПВДП равны в бензole 2,25, в ацетоне 1,79, для ПМДП — в хлороформе 2,19, в ацетоне 1,85. Полученные данные о величине σ не имеют значительных отличий от σ карбоцепенного полимера с имидазольным циклом (для поли-1-винилимидазола в этаноле $\sigma=2,2$ [4]).

Таким образом, на основании рассмотрения гидродинамических параметров растворов полимеров с пиразольным циклом, полученных полимеризацией винильных и метакрилоильных производных, следует, что их величины соответствуют данным для гибкоцепных полимеров винилового ряда.

Воронежский государственный
университет им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
15 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе. Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 127.
2. И. И. Твердохлебова, Успехи химии, 46, 1279, 1977.
3. M. Tricot, G. Mertens, P. Collette, V. Desreux, Bull. Soc. roy. sci. Liège, 43, 502, 1974.
4. В. Э. Эскин, С. Я. Магарик, У. Б. Жураев, Г. Д. Рудковская, Высокомолек. соед., A20, 2219, 1978.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964, стр. 299.
6. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973, стр. 151, 181.
7. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.

HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF SOLUTIONS
OF PYRASOLE-CONTAINING POLYMERS

*Shatalov G. V., Pozina Ye. N., Mikhant'yev B. I.,
Preobrazhenskii S. A.*

Summary

The constants of the Mark – Kuhn – Howink's equation have been determined and hydrodynamic properties of poly-1-vinyldimethylpyrazole as well as of poly-1-methacryloyldimethylpyrazole in a number of solvents have been studied using viscometry and light scattering technique. It was shown that the hydrodynamic parameters correspond to flexible polymer chain of vinyl type.