

ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Лирова Б. И., Тагер А. А., Лютикова Е. А.

За последние годы показано, что вязкость растворов полимеров при введении в них неорганических солей изменяется вследствие изменения их структуры, причиной которого является взаимодействие катионов солей как с растворителем [1, 2], так и с полимером [3].

Задача данной работы состояла в более детальном выяснении условий, способствующих контактам ион — полимер или ион — растворитель и той роли, которую играет при этом термодинамическое средство растворителя к полимеру.

Были выбраны растворитель, обладающий большой донорной способностью по отношению к катионам металлов — диметилформамид — и два полимера: ПАН и ацетат целлюлозы (АЦ). Донорное число ДМФ $DN_{\text{DMSO}} = 27$ [4]. Изучали растворы этих полимеров в ДМФ в присутствии перхлоратов Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и La^{3+} , а также хлорида и нитрата Li^+ методами вискозиметрии и ИК-спектроскопии.

Были исследованы промышленные образцы ацетата целлюлозы с ацетильным числом 54,3 и ПАН с вискозиметрическими молекулярными массами $1,5 \cdot 10^5$ и $7,4 \cdot 10^4$. Методы синтеза и очистки солей описаны ранее [3]. Растворы ПАН готовили в течение 3 час. при 90°C , растворы ацетата целлюлозы — при комнатной температуре. Приготовление растворов и заполнение кювет для спектроскопических исследований проводили в сухой камере.

Вязкость 17%-ных растворов ПАН измеряли с помощью капиллярного вискозиметра МВ-2. Методики работы на приборе и расчета приведены в работе [5]. Использовали капилляр с отношением длины к радиусу $l/r = 120$, а в некоторых случаях — 40. При этих условиях поправка на входовые эффекты была пренебрежимо мала по сравнению с величиной l/r . В исследуемом интервале напряжений сдвига в большинстве случаев из опыта определяли эффективную вязкость. Значения наибольшей ньютоновской вязкости находили экстраполяцией прямой зависимости $\lg \eta - \sigma_t$ на нулевое напряжение сдвига. Все исследования проводили при 25°C .

Вязкость растворов ацетата целлюлозы в ДМФ в присутствии этих же солей была изучена в работе [6].

Спектры растворов снимали на спектрофотометре UR-20 с призмами NaCl и LiF при щелевой программе 4 и скорости сканирования $64 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Применили компенсационный метод съемки растворов [3].

Влияние солей на полосу поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ ДМФ *

Соль	$\nu_{\text{C=O}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{C=O}}, \text{ см}^{-1}$	Соль	$\nu_{\text{C=O}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{C=O}}, \text{ см}^{-1}$
Без соли	1673	—	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	1662	-11
NaClO_4	1670	-3	$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	1662	-11
LiClO_4	1670	-3	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	1657	-16
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	1667	-6	$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$	1652	-21

* Концентрация ДМФ в ацетонитриле 0,2 моль/л; концентрация соли в растворе 1 моль/л.

ИК-спектры и вязкость растворителя ДМФ, влияние на них перхлоратов. Изучение влияния солей на ИК-спектры ДМФ в области $\nu_{\text{C=O}}$ проводили в среде ацетонитрила, который не имеет в этой области избирательного поглощения. Из таблицы видно, что введение перхлоратов приводит к низкочастотному смещению полосы $\nu_{\text{C=O}}$, что является следствием образования донорно-акцепторной связи с участием катиона металла и атома кислорода карбонильной группы $\text{C=O} \dots \text{Me}^{+n}$ [7]. Величина смещения $\Delta\nu_{\text{C=O}}$, косвенно отражающая прочность ион-молекулярной связи, уменьшается в ряду $\text{La}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Li}^+ \approx \text{Na}^+$.

В том же ряду повышается вязкость ДМФ в присутствии солей (рис. 1).

Система ПАН — ДМФ — соль. ИК-спектры пленок ПАН и влияние на них перхлоратов. Пленки ПАН получали из его растворов в ДМФ, содержащих заданное количество перхлоратов. Из рис. 2 видно, что для всех пленок наблюдается единственная полоса поглощения $\nu_{C\equiv N}$ при 2245 см^{-1} . Введение солей хлорной кислоты вызывает появление высокочастотных полос, являющихся, по-видимому, следствием взаимодействия катионов солей с атомами азота нитрильной группы ПАН. По величине смещения полосы $\nu_{C\equiv N}$ ПАН катионы могут быть расположены в ряд $\text{La}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \geq \text{Li}^+ > \text{Sr}^{2+} \geq \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+$, наблюдавшийся при добав-

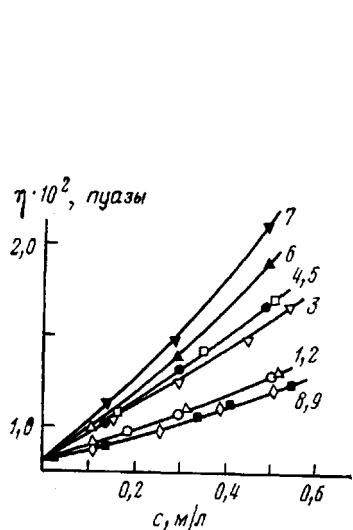


Рис. 1

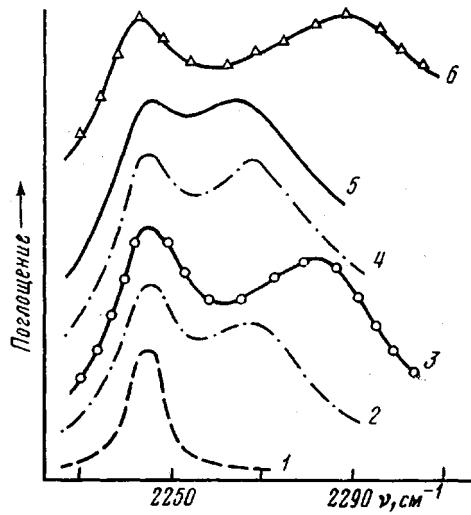


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости ДМФ от концентрации соли в растворе:

1 — LiClO_4 , 2 — NaClO_4 , 3 — $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, 4 — $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, 5 — $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$, 6 — $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, 7 — $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$,
8 — LiCl , 9 — LiNO_3

Рис. 2. Влияние солей на полосу поглощения $\nu_{C\equiv N}$ ПАН в пленках, полученных из растворов в ДМФ с концентрацией полимера 1,83 моль/л и концентрацией соли 0,26 моль/л:

1 — без соли, 2 — LiClO_4 , 3 — $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, 4 — $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, 5 — $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$, 6 — $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$

лении перхлоратов к АЦН, являющемуся низкомолекулярным аналогом ПАН [3].

ИК-спектры и вязкость растворов ПАН в ДМФ в присутствии солей. ДМФ является плохим растворителем ПАН, о чем свидетельствует отрицательное значение второго вириального коэффициента A_2 [8]. Тем не менее вязкость растворов ПАН в ДМФ во времени не меняется и растворы не застуживаются в течение трех месяцев.

Введение перхлората Li не изменяет вязкости раствора ПАН в ДМФ (рис. 3, а). При добавлении LiCl и LiNO_3 вязкость раствора понижается в тем большей степени, чем выше концентрация введенной соли (рис. 3, б). Вязкость растворов в присутствии этих трех солей не изменяется во времени. Уменьшение вязкости растворов ПАН в ДМФ в присутствии хлоридов Li, Mg, Ca, Zn наблюдалось также в работе [9]. В присутствии перхлоратов двух- и трехвалентных катионов вязкость резко возрастает во времени и раствор застуживается.

На рис. 4, а видно, что в спектрах растворов ПАН в ДМФ в области валентных колебаний С≡N-групп наблюдается одна полоса поглощения при 2245 см^{-1} , не изменяющаяся при добавлении солей. Аналогичная картина наблюдается для студней ПАН в ДМФ и для модельной системы

растворов ацетонитрила в ДМФ. Следовательно, в растворах и студнях соли не взаимодействуют с функциональными группами полимера, в то время как в отсутствие растворителя взаимодействие наблюдается. Эти данные свидетельствуют о том, что образование студней в присутствии солей в данных системах вызвано не образованием солевых мостиков между макромолекулами, а усилением межцепного взаимодействия групп $C\equiv N$, что проявляется в увеличении интенсивности полосы $\nu_{C\equiv N}$.

Система АЦ — ДМФ — соль. ДМФ является хорошим растворителем АЦ [3]. Нитрат и хлорид Li, так же как и в случае растворов ПАН в ДМФ,

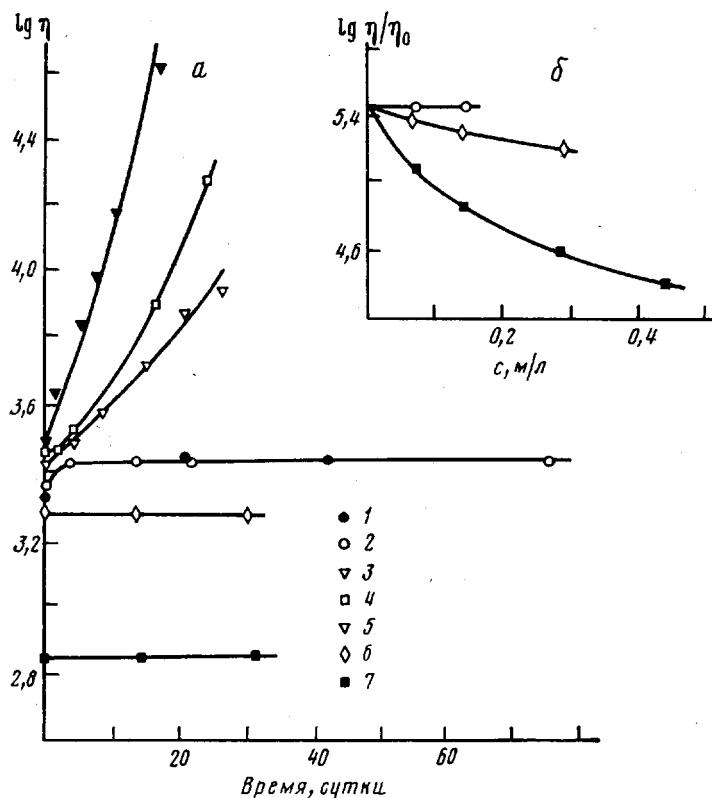


Рис. 3. Зависимость вязкости 17%-ных растворов ПАН в ДМФ от времени хранения раствора при 25° (а) и от концентрации соли в растворе (б):

1 — без соли, 2 — $LiClO_4$, 3 — $Mg(ClO_4)_2$, 4 — $Ca(ClO_4)_2$, 5 — $La(ClO_4)_3$, 6 — $LiNO_3$, 7 — $LiCl$. Концентрация соли 0,14 моль/л

понижают вязкость растворов АЦ в этом растворителе [6]; введение перхлоратов приводит к монотонному возрастанию вязкости раствора тем большему, чем больше валентность катиона. Однако студни в этом случае не образуются.

В спектрах растворов АЦ в ДМФ (рис. 4, б) в области валентных колебаний гидроксильной группы наблюдается сложная полоса ν_{OH} с компонентами 3460 и 3330 см^{-1} . Введение всех перхлоратов не вызывает изменений в спектре в области ν_{OH} . Следовательно, как и в случае первой системы, катионы не взаимодействуют с функциональными группами АЦ.

Полученные в данной работе результаты и их сопоставление с результатами работы [3] показывают, что возникновение контактов ион — полимер или ион — растворитель зависит от донорной способности растворителя по отношению к катионам соли. Так, в присутствии сильно донорного рас-

творителя ДМФ катионы введенных перхлоратов взаимодействуют с ним, а не с активными группами полимера. Это приводит к образованию прочных сольватных комплексов катионов металлов с растворителем, к упорядочению его структуры, что равносильно понижению температуры [10, 11]. Поэтому растворяющая способность растворителя по отношению к полимеру понижается, а в концентрированных растворах полярных полимеров это приводит к возрастанию вязкости [12]. Чем больше способность катиона к комплексообразованию с растворителем, тем большего повышения вязкости следует ожидать.

Если растворитель обладает меньшей донорной способностью, то возможно одновременное взаимодействие катионов как с растворителем, так и с полимером. Этот случай наблюдался нами для растворов АЦ в ацето-

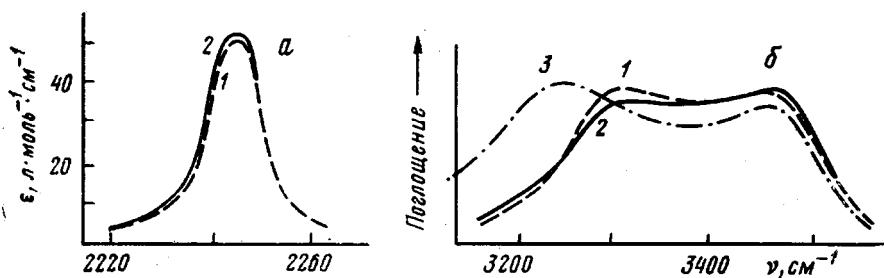


Рис. 4. Влияние соли на полосы поглощения:

a — $\nu_{C \equiv N}$ растворов ПАН в ДМФ. Концентрация ПАН 1,83 моль/л. Концентрация $Mg(ClO_4)_2$, моль/л: 1 — 0, 2 — 0,61; *б* — ν_{O-H} растворов ацетата целлюлозы в ДМФ. Концентрация ацетата целлюлозы 0,28 моль/л. Концентрация соли, моль/л: 1 — 0; 2 — 0,84 ($La(ClO_4)_3$); 3 — 0,84 (LiCl)

нитриле, донорное число которого в два раза меньше, чем у ДМФ [4]. Изменение вязкости растворов в таких растворителях обязано влиянию обоих факторов.

Помимо катионов на поведение растворов полимеров может оказывать влияние и природа анионов, которые способны образовывать Н-связи с носителями подвижных атомов водорода. При этом, согласно работам [13, 14], способность анионов к образованию Н-связей выражается рядом $Cl^- > Br^- > NO_3^- > SCN^- > I^-$. Перхлорат-анион не способен к образованию таких связей.

Полученные нами спектральные данные показывают, что Н-связи образуются между анионами Cl^- и NO_3^- и водородом OH групп АЦ и CH_2 групп ПАН ($A^- \dots HO$ и $A^- \dots H_2C$) (рис. 4, б, кривая 3), что приводит к ослаблению межцепочных связей и, следовательно, к понижению вязкости растворов. Анион Cl^- сильнее взаимодействует с полимером и поэтому понижает вязкость раствора больше, чем анион NO_3^- .

Подытоживая вышесказанное, можно сделать вывод, что эффект изменения вязкости растворов полимеров в сильно донорных растворителях в присутствии неорганических солей зависит от конкурирующего действия двух факторов: понижения вязкости вследствие взаимодействия аниона с полимером и повышения вязкости за счет сольватации катиона растворителем. Поэтому для понижения вязкости растворов полимеров следует вводить такие неорганические соли, катионы которых минимально взаимодействуют с растворителем. Действительно, как свидетельствуют данные работы [9], хлориды Li и Mg понижают вязкость в большей степени, чем хлориды Ca и Zn.

При одной и той же донорной способности растворителя поведение растворов полимеров в присутствии неорганических солей зависит от термодинамического качества растворителя. Так, добавление солей в растворы АЦ в хорошем растворителе ДМФ приводит к повышению вязкости раствора,

но не вызывает застуднения. Введение солей в растворы ПАН в плохом растворителе ДМФ может настолько ухудшить качество растворителя, что растворы застудняют, т. е. образуется система с незавершенным расслоением.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
22 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kesting, J. Appl. Polymer Sci., 9, 663, 1965.
2. S. Saito, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1789, 1969.
3. А. А. Тагер, Б. И. Лироева, Н. С. Васянина, Высокомолек. соед., A19, 2506, 1977.
4. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», 1971.
5. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1963, № 10, 59.
6. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ю. А. Сериков, Т. В. Сураева, Высокомолек. соед., A18, 1889, 1976.
7. И. С. Перелыгин, С. В. Изосимова, Ю. М. Кесслер, Ж. структ. химии, 9, 390, 1968.
8. М. П. Зверев, А. Н. Бараш, Л. П. Никонорова, Л. В. Иванова, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., A9, 927, 1967.
9. Р. А. Полатовская, А. Б. Пакшвер, Э. А. Пакшвер, В сб. Синтетические волокна, «Химия», 1968, стр. 86.
10. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, 1957.
11. А. Ф. Скрышевский, Структурный анализ жидкостей, «Высшая школа», 1971.
12. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, С. Б. Кенина, В. И. Новицкая, Л. К. Сидорова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., A14, 1381, 1972.
13. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A12, 2185, 1970.
14. J. Bufalini, K. H. Stern, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4362, 1961.

УДК 541.64:547.74

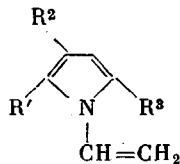
РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛОВ

Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Тандура Т. А.,
Михалева А. И., Коростова С. Е.

N-винильные производные пиррольного ряда открывают пути к получению различных потенциально полезных полимеров, в том числе и биологически активных [1]. Известно, например, что N-винилкарбазол, который можно рассматривать как тетрагамещенный N-винилпиррол, образует фоточувствительные электропроводные полимеры [2—5], нашедшие широкое применение в электрофотографии [6].

Несмотря на все возрастающий интерес к полимеризации N-винильных мономеров [7, 8], в литературе отсутствуют сведения о получении полимеров из замещенных N-винилпирролов, мономеров, ставших в последнее время доступными благодаря открытию их прямого синтеза из кетоксимов и ацетилена [9—11].

Цель данного исследования — качественная оценка полимеризационной способности следующей серии N-винилипирролов:



R¹=CH₃, R²=R³=H (I); R¹=R²=CH₃, R³=H (II); R¹=R²=(CH₂)₄, R³=H (III); R¹=C₆H₅, R²=R³=H (IV); R¹=C₆H₅, R²=H, R³=COCF₃ (V). Физико-химические константы мономеров приведены в табл. 1.