

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

№ 11

1981

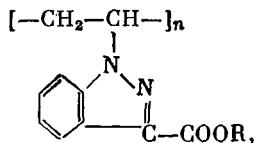
УДК 541.64:532.76

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КАРБОЦЕПНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ С ИНДАЗОЛЬНЫМ ЦИКЛОМ

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

Методами вискозиметрии и светорассеяния определены константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка и размеры макромолекул эфиров поливинилиндазолкарбоновой кислоты. Исследованы параметры их равновесной гибкости. Величины эффективных дипольных моментов  $\mu_{\text{эф}}$  и корреляционных параметров  $g$  свидетельствуют о внутримолекулярных взаимодействиях, определяемых структурой монозвеньев полимеров.

Сведения о гидродинамических свойствах растворов карбоцепных полимеров на основе непредельных производных азолов ограничены данными о продуктах с имидазольным и пиразольным циклами [1, 2]. С целью изучения свойств полиалкинилазолов, различающихся структурой элементарного звена макроцепи, исследованы гидродинамические характеристики полимеров с индазольным циклом. В данной работе изучали эфиры поли-1-винил-3-индазолкарбоновой кислоты



где  $R=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

Эти полимеры отличаются повышенными термическими параметрами и имеют свойства среднечастотных диэлектриков [3]. Они могут быть синтезированы с высокой ММ, а их растворимость в ряде органических соединений позволяет изучить их поведение в растворе в отличие от других полимеров с индазольным циклом [4].

Метиловый эфир поли-1-винил-3-индазолкарбоновой кислоты (МПИ) получали полимеризацией 8,5 г метилового эфира 1-винил-3-индазолкарбоновой кислоты в 40,2 мл диоксана с 0,028 г (0,33 вес. %) азодиизобутиронитрила (АИБН) при 70° за 2 ч с выходом 7,6 г (90%).

Этиловый эфир поли-1-винил-3-индазолкарбоновой кислоты (ЭПИ) синтезировали из 10,8 г этилового эфира 1-винил-3-индазолкарбоновой кислоты в 40,2 мл диоксана с 0,035 г (0,33 вес. %) АИБН при 70° за 2,5 ч с выходом 9,6 г (91%).

Из раствора полимеры высаживали петролейным эфиром и сушили при 70° до постоянного веса. Величина характеристической вязкости  $[\eta]$  в диоксане при 20° для МПИ составила 0,35 дL/g, для ЭПИ – 0,65 дL/g.

Растворители, применяемые для полимеризации и вискозиметрических измерений абсолютизировали кипячением их над натрием, а затем перегоняли.

Фракционирование МПИ и ЭПИ проводили при 20° дробным осаждением из 1%-ного раствора их в диоксане с помощью петролейного эфира. Получали по 10 фракций каждого полимера. Потери при фракционировании для МПИ составили 6,5%, для ЭПИ – 4,7%.

Вискозиметрические измерения осуществляли при 20° в вискозиметре Убелоде в бензole и диоксане. В случае определения  $[\eta]$  учитывали значения пяти концентраций каждой фракции полимера. Молекулярные массы  $M_w$  фракций полимеров

определяли светорассеянием в бензole в вертикально поляризованном свете с длиной волны  $\lambda=546$  нм, используя прибор марки ФПС-3М. Коэффициенты рассеяния  $R_e$  измеряли в интервале углов  $30\text{--}150^\circ$ , а затем методом двойной экстраполяции Зимма рассчитывали  $M_w$ . Результаты фракционирования и некоторые характеристики фракций МПИ и ЭПИ приведены в табл. 1. Типичные диаграммы Зимма для некоторых фракций полимеров показаны на рис. 1 и 2. Инкремент показателя преломления  $dn/dC$ , который для МПИ в бензole составил 0,07 и для ЭПИ 0,16, находили с помощью рефрактометра ИРФ-23 с дифференциальной кюветой. Используемые растворители обесцвечивали многократной перегонкой, а растворы фракций полимеров очищали фильтрованием их через стеклянные фильтры. При этом исходные растворы разбавляли фильтрованием обесцвеченного растворителя в измерительную ячейку. Значения второго вириального коэффициента  $A_2$  и среднего радиуса инерции  $(R^2)^{1/2}$  рассчитывали из диаграмм Зимма.

Таблица 1

Данные фракционирования и ММ характеристики фракций МПИ и ЭПИ

Фракция, №	МПИ					ЭПИ				
	Вес. доля фракции, %	$M_w \cdot 10^{-4}$	[η], дл/г		$A_2 \cdot 10^6$ , см. <sup>3</sup> /моль <sup>2</sup>	$(R^2)^{1/2}$ , Å	Вес. доля фракции, %	$M_w \cdot 10^{-4}$	[η], дл/г	
			бензол	диоксан						
1	0,067	—	0,03	0,04	—	—	0,033	74	0,28	0,23
2	0,078	—	0,05	0,07	—	—	0,094	99	0,33	0,28
3	0,132	—	0,10	0,12	—	—	0,066	125	0,38	0,31
4	0,136	90	0,23	0,28	0,871	537	0,105	200	0,49	0,42
5	0,141	124	0,28	0,34	0,724	575	0,106	298	0,61	0,55
6	0,128	210	0,38	0,44	0,550	631	0,212	450	0,78	0,67
7	0,064	370	0,54	0,62	0,347	760	0,085	630	0,95	0,83
8	0,088	754	0,80	0,92	0,269	832	0,094	670	0,97	0,85
9	0,096	1080	0,98	1,15	0,224	912	0,100	860	1,15	0,97
10	0,070	1390	1,16	1,35	0,190	933	0,105	1480	1,52	1,32

Дипольные моменты мономерных звеньев полимеров  $\mu_0$  и эффективные значения дипольных моментов мономерных звеньев полимеров  $\mu_{\text{eff}}$  определяли в диоксане методом разбавленных растворов Дебая [5], проводя измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и показателя преломления  $n$  растворов 4–5 концентраций в пределах 0,05–1,0 вес. % при 20°. Определение  $\epsilon$  растворов проводили в ячейке с тремя коаксиальными электродами мостовым методом на мосте переменного тока для определения емкостей Р571 типа МИЕП с точностью до 0,00002. Показатель преломления  $n$  определяли с точностью до 0,00002. Расчет экспериментальных величин дипольных моментов проводили по формулам [5, 6]

$$\mu = 0,01283 \sqrt{P_{2\infty}^{\text{op}} T} \cdot 10^{-18} \text{ эл. ст. ед}$$

$$P_{2\infty}^{\text{op}} = \frac{3M_2 V_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \left( \frac{d\epsilon}{dW_2} \right)_{W_2 \rightarrow 0} - \frac{3M_2 V_1}{(n_1^2 + 2)^2} \left( \frac{dn^2}{dW_2} \right)_{W_2 \rightarrow 0},$$

где  $P_{2\infty}^{\text{op}}$  – ориентационная поляризация;  $M_2$  – ММ растворенного вещества;  $\epsilon$  и  $\epsilon_1$  – диэлектрическая проницаемость раствора и растворителя;  $W_2$  – весовая доля растворенного вещества;  $V_1$  – молекулярный объем растворителя.

Ошибку серии измерений функции  $\mu = f(\epsilon, n, W)$  вычисляли известным способом [7].

Величину корреляционного фактора  $g$  определяли из соотношения  $g = \mu_{\text{eff}}^2 / \mu_0^2$  [8].

Проведенное фракционирование и найденные при этом величины  $M_w$  отдельных фракций полимеров указывают на широкий интервал значений ММ, что свидетельствует о значительной полидисперсности исследуемых продуктов. Причем для них характерно широкое мономодальное распределение, о чем свидетельствуют кривые ММР (рис. 3). Степень полидисперсности  $M_w/M_n$ , рассчитанная из дифференциальных кривых, для МПИ составила 2,19 и для ЭПИ 1,76.

Из результатов вискозиметрических измерений, представленных в табл. 1 для фракций МПИ и ЭПИ, и данных графической зависимости  $\lg [\eta] \sim f(\lg M_w)$ , имеющей линейный характер (рис. 4), определены кон-

станты  $K_\theta$  и  $\alpha$  уравнения Марка — Куна — Хаувинка. Для МПИ и ЭПИ при  $20^\circ$  в исследованных растворителях они отвечают следующим значениям:

Полимер Растворитель	МПИ бензол	МПИ диоксан	ЭПИ бензол	ЭПИ диоксан
$K_\theta \cdot 10^4$	2,75	3,50	5,13	3,55
$\alpha$	0,59	0,58	0,56	0,58

Найденные параметры  $\alpha$  свидетельствуют о том, что МПИ и ЭПИ являются гибкоцепными линейными полимерами, а используемые при этом растворители являются термодинамически плохими [9]. Отклоне-

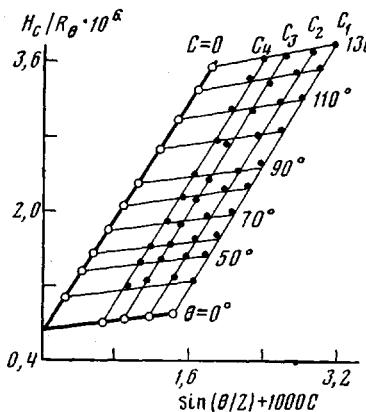


Рис. 1. Диаграмма Зимма для МПИ (фракция 10)

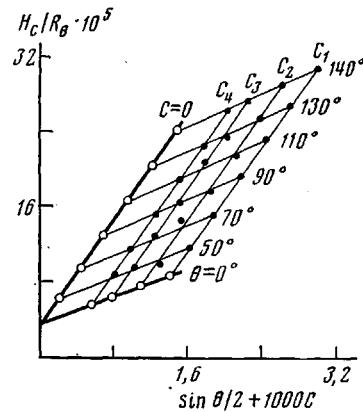


Рис. 2. Диаграмма Зимма для ЭПИ (фракция 5)

ние же величины  $\alpha$  от 0,5, вероятно, свидетельствует о наличии объемных эффектов в изучаемых системах. Из данных, представленных на рис. 5 и 6, следует, что зависимость величин  $A_2$  и  $(R^2)^{1/2}$  от  $M_w$  для полимеров носит линейный характер. Это находится в соответствии с результатами по изучению свойств полимеров с пиразольным циклом [2]. Поэтому для оценки равновесной гибкости цепей МПИ и ЭПИ с применением вискозиметрических данных привлечены экстраполяционные уравнения для гибкоцепных полимеров [10]

$$[\eta] M^{1/2} = K_\theta + 0,5 \Phi_\theta B M^{1/2} \quad (1)$$

$$[\eta]^{1/2} M^{-1/2} = K_\theta^{1/2} + C K_\theta^{5/2} M [\eta]^{-1}, \quad (2)$$

которые позволили определить параметр невозмущенных размеров  $K_\theta$  и привели к одним и тем же значениям. Из графических построений, отвечающих вышеуказанным соотношениям для МПИ и ЭПИ в бензоле и диоксане (рис. 7, 8), определены значения  $K_\theta$ , соответствующие длине отрезка, отсекаемого на оси ординат при экстраполяции к  $M_w=0$ . Из этих данных также следует, что рассматриваемые зависимости линейны в исследованной области ММ.

Полученные значения  $K_\theta$  были использованы для расчета сегмента Куна  $A$  и стерического фактора  $\sigma$ , характеризующего среднюю степень заторможенности внутреннего вращения цепи с учетом известных уравнений

$$A = \frac{M_0}{L} \left( \frac{K_\theta}{\Phi_\theta} \right)^{1/2} \quad [11] \quad \text{и} \quad \sigma = \frac{M_0^{1/2} K_\theta^{1/2}}{3,08 \cdot 10^{-8} \Phi_\theta^{1/2}} \quad [10],$$

где  $L$  — контурная длина цепи.

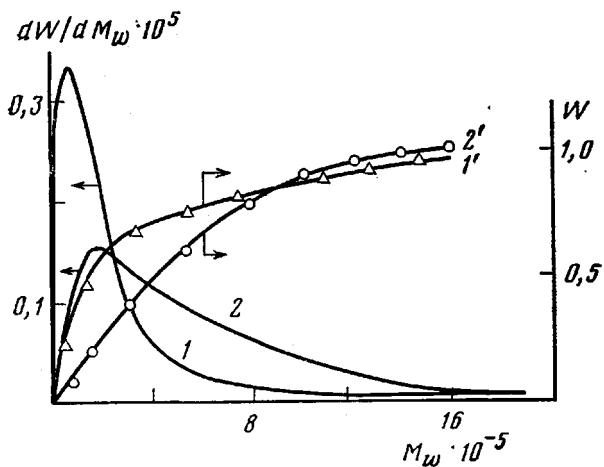


Рис. 3. Дифференциальные и интегральные кривые МРР,  
МПИ (1, 1') и ЭПИ (2, 2')

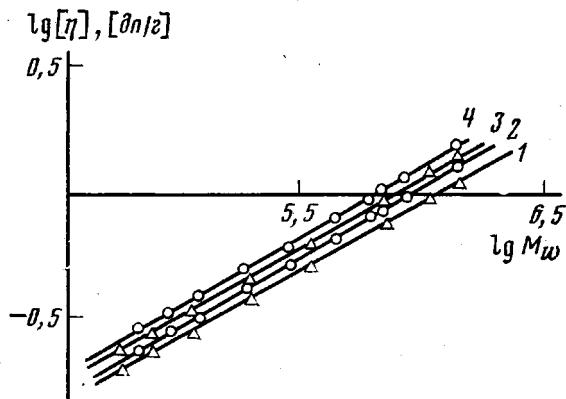


Рис. 4. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M_w$ . Здесь и на рис. 7, 8:  
1 – МПИ в бензоле, 2 – ЭПИ в диоксане, 3 – МПИ в диоксане, 4 – ЭПИ в бензole

В табл. 2 приведены значения  $A$  и  $\sigma$ , характеризующие равновесную гибкость изучаемых полимеров и значения  $K_{\theta 1}$  и  $K_{\theta 2}$ , рассчитанные из приведенных выше уравнений (1) и (2).

Как видно из табл. 2, МПИ и ЭПИ имеют сравнительно высокие значения сегмента Куна и  $\sigma$  по сравнению с гибкоцепочными поливиниловыми полимерами с азольными циклами [1, 2]. Увеличение этих параметров вызвано, на наш взгляд, присутствием достаточно объемных и полярных групп в боковой цепи полимера, величина и строение которых существенно влияют на их конформационные свойства. Из данных табл. 2 также следует, что значения, найденные в бензоле для ЭПИ, больше данных для МПИ, следовательно, МПИ обладает большей гибкостью. В то же время величины, определенные в диоксане, для МПИ и ЭПИ мало различаются. Причина такого несоответствия состоит в различии внутримолекулярных взаимодействий в МПИ и ЭПИ, оказывающих влияние на эти параметры.

Такое предположение основано на том, что диоксан в силу своей основности и способности образовывать комплексы может служить тестом в случае различных внутри- и межмолекулярных взаимодействий [5]. Предположение о противоположности характера изменения одного и того же полимера в разных растворителях (табл. 2) согласуется с различием в электроноакцепторной способности  $\text{COOR}$ -групп боковой цепи в связи

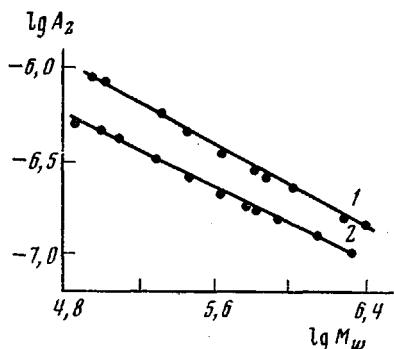


Рис. 5. Зависимость второго вириального коэффициента  $A_2$  для МПИ (1) и ЭПИ (2) в бензоле от ММ

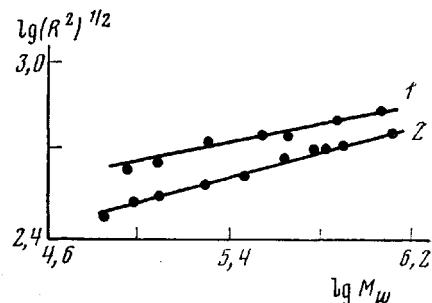


Рис. 6. Зависимость средних радиусов инерции  $(R^2)^{1/2}$  МПИ (1) и ЭПИ (2) в бензоле от ММ

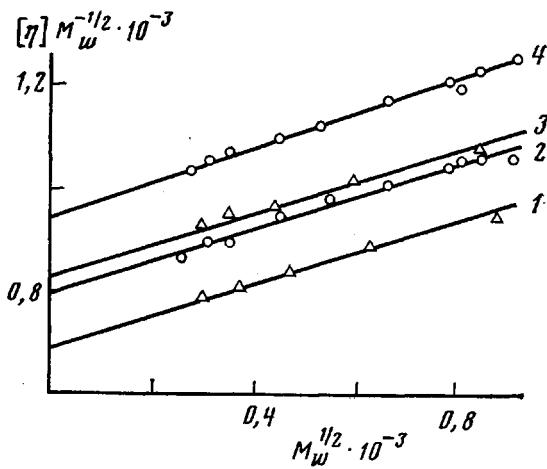


Рис. 7. Зависимость  $[\eta] M_w^{-1/2}$  от  $M_w^{1/2}$

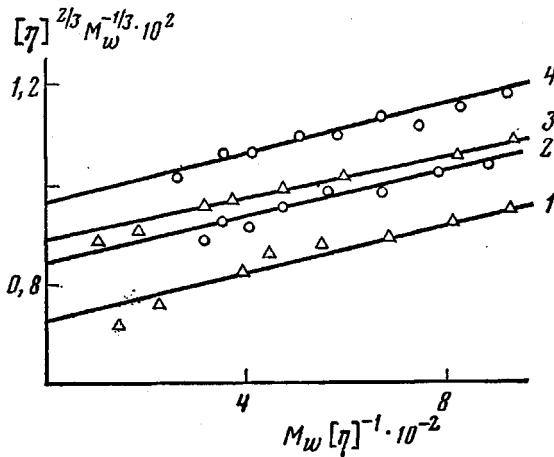


Рис. 8. Зависимость  $[\eta]^{2/3} M_w^{-1/3}$  от  $M_w [\eta]^{-1}$

со сверхсопряжением в  $\text{COOCCH}_3$ -группе МПИ [12]. Это и изменяет характер внутримолекулярного взаимодействия. Для оценки величины внутримолекулярных взаимодействий определен эффективный дипольный момент  $\mu_{\text{eff}}$  мономерного звена, являющийся функцией заторможенности внутреннего вращения. Вычислен также и корреляционный параметр  $g = \mu_{\text{eff}}^2 / \mu_0^2$ , являющийся относительной мерой заторможенности. Эти данные приведены в табл. 3 для фракций МПИ и ЭПИ, различающихся  $M_w$ .

Таблица 2

Значение равновесий гибкости и  $K_\theta$  для МПИ и ЭПИ

Полимер	Растворитель	$A, \text{ \AA}$	$\sigma$	$K_{\theta 1} \cdot 10^3$	$K_{\theta 2} \cdot 10^3$
МПИ	Бензол	64	2,98	0,70	0,69
	Диоксан	74	3,08	0,83	0,82
ЭПИ	Бензол	81	3,35	0,94	0,93
	Диоксан	73	3,20	0,80	0,78

Таблица 3

Эффективные дипольные моменты  $\mu_{\text{эф}}$  и корреляционные параметры  $g$  МПИ и ЭПИ (диоксан, 20°)

Полимер	$M_w \cdot 10^{-3}$	$\mu_{\text{эф}}, \text{ Д}$	$\mu_0, \text{ Д}$	$g$
МПИ	125	2,01	2,52	0,64
	210	1,97	—	0,61
ЭПИ	200	1,79	2,37	0,57
	1400	1,39	—	0,34

Полученные значения  $g$  близки соответствующим данным для полиметилметакрилатов [13]. Из результатов следует, что фактор  $g$  для МПИ и ЭПИ с достаточно близкими  $M_w$  различен, причем величина  $g$  у ЭПИ меньше. Следовательно, у ЭПИ проявляется в большей мере заторможенность, чем в случае МПИ. Эти результаты согласуются с данными табл. 2, на основании которых было сделано заключение о роли электронных эффектов COOR-групп боковой цепи, оказывающих влияние на взаимодействие ближнего порядка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е., Магарик С. Я., Жураев У. Б., Рудковская Г. Д. Светорассеяние, вязкость и динамическое двойное лучепреломление растворов поли-N-венилимидацола.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2249.
2. Шаталов Г. В., Позина Е. Н., Михантьев Б. И., Преображенский С. А. Гидродинамические свойства растворов полимеров с пиразольным циклом.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 900.
3. Шаталов Г. В., Преображенский С. А., Михантьев Б. И., Позина Е. Н. Полимеризация винильных производных эфиров индазолкарбоновой кислоты.— Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 147.
4. Hopff H., Perlstein P. Über die Polymerisation des 2-Vinylindazols und einiger Indazolderivate.— Makromolek. Chem., 1969, B, 125, S. 247.
5. Минкин В. И., Осинов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968, с. 47, 220.
6. Гугенгейм Э., Пру Дж. Физико-химические расчеты. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 100.
7. Кассандрова О. Н., Лебедев В. В. Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970, с. 53.
8. Электрические свойства полимеров. 2-е изд. Л.: Химия, 1977, с. 118.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964, с. 275.
10. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 151, 152.
11. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 177.
12. Дьюар М. Сверхсопряжение. М.: Мир, 1965.
13. Борисова Г. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Платэ Н. А., Шибаев В. П. Исследование дипольной поляризации в растворе полимеров с цепными боковыми группами.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2106.

Воронежский государственный университет  
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию  
11.VIII.1980

**HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF CARBON-CHAIN  
POLYMERS WITH INDAZOLE CYCLE**

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

**Summary**

The constants of Mark-Kuhn-Hawink equation and dimensions of macromolecules of polyvinylindazole carboxylic esters have been determined by viscometry and light scattering methods. The parameters of their equilibrium flexibility were studied. The values of effective dipole moments  $\mu_{\text{ef}}$  and correlation parameters  $g$  point out the intramolecular interactions determined by the structure of polymer units.

---