

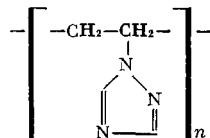
**СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ
ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА**

**Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Кедрина Н. Ф.,
Касаикин В. А., Новиков Д. Д., Лопырев В. А.**

Водорастворимые полимеры, содержащие в боковой цепи гетероциклические ядра, привлекают все большее внимание исследователей, что объясняется ценным комплексом их свойств. Однако имеющиеся в литературе сведения [1–3] не дают достаточно полного представления о свойствах растворов этих полимеров.

В настоящей работе приведены результаты исследования светорассеяния водных растворов поли-1-винил-1,2,4-триазола (ПВТ) и характеристических вязкостей $[\eta]$ растворов ПВТ в воде и в ДМФ. Кроме того, проведено сопоставление термодинамического качества растворителей (воды и ДМФ), природа которых в значительной степени влияет на характер кинетических закономерностей радикальной полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) [4].

Химическое строение ПВТ можно описать общей формулой



Образцы ПВТ получали полимеризацией ВТ в растворе ДМАА в запаянной ампуле в вакууме. В качестве инициатора использовали ДАК ($6 \cdot 10^{-3}$ моль/л), концентрацию мономера варьировали в пределах 2–6 моль/л. Процесс осуществляли при 60° в течение 20–60 мин. Полимеризацию прекращали при конверсии не выше 20%. Полученные полимеры осаждали смесью этилового спирта и ацетона в соотношении 1:3 и сушили в вакууме до постоянного веса.

Значения $[\eta]$ определяли в вискозиметре Уббелоде при 25° . Погрешность измерений вязкости $\pm 0,05$ дл/г.

Измерение рассеяния света водными растворами ПВТ проводили на фотометре рассеянного света типа RG-21 фирмы «Shimadzu» в неполяризованном свете с длиной волны 436 нм при 20° . Рассеяние света растворами ПВТ в ДМФ исследовали на фотометре фирмы «Fica» в неполяризованном свете с длиной волны 546 нм при 20° . Изменения инкремента показателя преломления осуществляли на дифференциальном рефрактометре типа DR-4B. Среднее значение инкремента растворов ПВТ в воде составляло $0,1875 \text{ см}^3/\text{г}$, в ДМФ $0,098 \text{ см}^3/\text{г}$. При расчете ММ не учитывали поправку на деполяризацию рассеяния, поскольку значение коэффициента деполяризации составляло величину 0,05.

Перед измерением воду (бидистиллят), ДМФ и растворы ПВТ очищали от пыли путем многократного фильтрования через стеклянный фильтр № 5 в камере с постоянным избыточным давлением воздуха.

В связи с трудностью подбора оптимальной системы растворитель – осадитель для высокомолекулярного ПВТ в работе исследовали нефракционированные образцы, выделенные на ранних стадиях полимеризации с $[\eta]=1,2\text{--}3,6$ дл/г.

Расчет ММ по данным светорассеяния проводили по методу двойной экстраполяции [7]. Диаграммы Зимма во всем интервале исследуемых концентраций полимера и ММ соответствуют диаграммам, характерным для молекулярно-дисперсных растворов полимеров.

На рис. 1 приведены зависимости $[\eta]$ ПВТ в воде и в ДМФ от средневесовой молекулярной массы \bar{M}_w .

Соотношения между $[\eta]$ в воде и в ДМФ и \bar{M}_w ПВТ при 25° имеют вид

$$[\eta] = 5,44 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,64}$$

$$[\eta] = 2,27 \cdot 10^{-3} \bar{M}_w^{0,5}$$

Значения показателей степени в этих формулах указывают на то, что вода

является термодинамически хорошим растворителем для ПВТ. ДМФ же по свойствам близок к θ-растворителю [8]. Этот вывод подтверждается измеренными значениями второго вириального коэффициента $20 \cdot 10^{-3}$ и $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль·см³/г² для воды и ДМФ соответственно.

До настоящего времени отсутствуют данные о термодинамических характеристиках ПВТ. Для оценки термодинамической гибкости цепей ПВТ было использовано уравнение Штокмайера – Фиксмана [8]

$$[\eta]/M^{\frac{1}{2}} = K_0 + 0,51\Phi BM^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где K_0 – невозмущенный размер клубка

$$K_0 = \Phi (\bar{h}_0^2/M)^{\frac{1}{2}},$$

(\bar{h}_0^2 – средний невозмущенный квадрат расстояния между концами полимерной цепи, $B = \beta/M_0^2$ – параметр термодинамического взаимодействия).

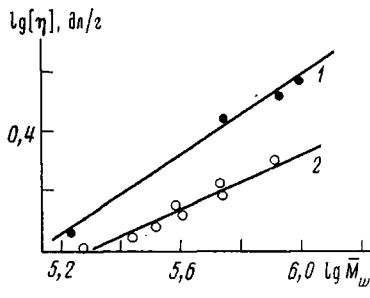


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$ для растворов ПВТ в воде (1) и в ДМФ (2)

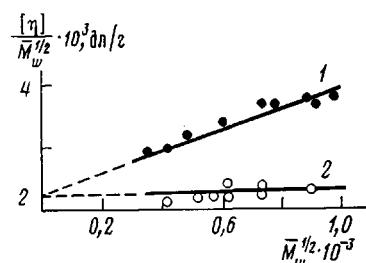


Рис. 2. Построение зависимостей $[\eta]/M_w^{\frac{1}{2}} = f(M_w^{\frac{1}{2}})$ для растворов ПВТ в воде (1) и в ДМФ (2)

полимер – растворитель, β – исключенный объем звена цепи с $M_0=95$ г/моль, $\Phi=2,7 \cdot 10^{-1}$ – коэффициент Флори [9, 10]).

Известно, что уравнение (1) применимо в области значений ММ и в растворителях, где $\alpha < 2$ [8]. Коэффициент набухания полимерных клубков ПВТ α , найденный по соотношению $[\eta]_{\text{вода}}^{\frac{1}{2}}/[\eta]_{\text{ДМФ}}^{\frac{1}{2}}$ в пределах значений ММ от $1,8 \cdot 10^5$ до $8 \cdot 10^5$, слабо зависит от ММ и составляет величину 1,1–1,2. Это подтверждает применимость уравнения Штокмайера – Фиксмана для растворов ПВТ в воде.

На рис. 2 приведена зависимость $[\eta]/M_w^{\frac{1}{2}}$ от $M_w^{\frac{1}{2}}$ для растворов ПВТ в воде и в ДМФ. Экстраполяцией этой зависимости на нулевое значение M_w найдена величина $K_0=2,2 \cdot 10^{-3}$. Как следует из данных рис. 2, величина K_0 не зависит от термодинамического качества растворителя. Значение K_0 оказалось выше, чем соответствующая величина для типичных гибкоцепных полимеров [7, 8].

Из значения K_0 был рассчитан параметр заторможенности внутреннего вращения в полимерной цепи $\sigma=(\bar{h}_0^2/\bar{h}_{\text{св}}^2)^{\frac{1}{2}}$, где $\bar{h}_{\text{св}}^2$ – средний невозмущенный квадрат расстояния между концами макромолекулы при свободном вращении звеньев цепи $(\bar{h}_{\text{св}}^2/M)^{\frac{1}{2}}=3,08 \cdot 10^{-8} M_0^{\frac{1}{2}}=0,316 \cdot 10^{-8}$ см [8]. При $K_0=2,2 \cdot 10^{-3} (\bar{h}_0/M)^{\frac{1}{2}}=0,93 \cdot 10^{-8}$ см, тогда $\sigma=3,0$.

Число звеньев S в статистическом сегменте цепной молекулы и величина статистического сегмента A определяли из уравнения

$$S=A/\lambda_0=\bar{h}_0^2 M_0/M \lambda_0^2,$$

где λ_0 – проекция повторяющегося звена на направление цепи. Для полимеров винилового ряда $\lambda_0=2,5 \cdot 10^{-8}$ см, тогда $S=13,3$, $A=(33 \pm 1,5) \cdot 10^{-8}$ см.

Найденное значение $\sigma=3,0$ для ПВТ оказалось выше соответствующей величины ($\sigma=2,2-2,5$) для полимеров винилового ряда, таких, как, например, ПС. Этот факт может свидетельствовать о большей жесткости цепи ПВТ. Сопоставление параметров термодинамической гибкости цепей ПВТ и близких по химической структуре винильных полимеров с азольными боковыми заместителями (для поли-N-венилимида зола $\sigma=2,2-2,4$ [3, 12] и для поли-N-венилдиметилпираэла $\sigma=1,8-2,2$ [13]) также приводит к выводу о более жесткой структуре цепи ПВТ. По-видимому, увеличение числа атомов азота в триазольном цикле по сравнению с имидазольным приводит к возрастанию энергии взаимодействия боковых заместителей и к некоторому уменьшению гибкости полимерной цепи. Этот вывод находит качественное подтверждение в том, что ПВТ в отличие от поли-N-венил-имида зола растворим только в сильно полярных аprotонных и протонных растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levy G. V. J. Polymer Sci., 1955, v. 17, № 2, p. 247.
2. Elias H. G. Makromolek. Chem., 1962, B. 54, S. 78.
3. Эскин Б. Е., Магарик С. Я., Жураев У. Б., Рудковская Г. Д. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2219.
4. В кн.: Тезисы докладов на I конференции по водорастворимым полимерам и их применению. Иркутск: ИОХ СО АН СССР, 1979, с. 26.
5. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Разводовский Е. Ф., Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. А.с. 647310 (СССР).—Опубл. в Б.И., 1977, № 6, с. 85.
6. Кантов М. Фракционирование полимеров. М.: Мир, 1971, с. 41.
7. Цветков В. Н., Эскин Б. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964, с. 286.
8. Эскин Б. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 155.
9. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca. N. Y.: Cornell. univ. press., 1953, p. 12.
10. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 256, 308.
11. Tricot M., Mertens G., Collette P., Desreux V. Bull. Soc. Roy. Sci., 1974, v. 43, № 7-10, p. 502.
12. Шагалов Г. В., Позина Е. Н., Михантьев Б. И., Преображенский С. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 20, № 4, с. 900.

Институт химической физики АН СССР
Институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
22.VI.1981

УДК 541(64+24)

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ БУТИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА И ВИНИЛОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Тютюнджаев И. Н., Сорокина Н. И., Леонов А. В.,
Береснева Н. К., Шляхтер Р. А., Петров Г. Н.*

Сополимеризация — один из наиболее распространенных способов получения полимеров, обеспечивающих требуемый комплекс свойств. Исследование молекулярных параметров сополимеров открывает широкие возможности для изучения механизма полимеризации, реакционной способности мономеров в реакции роста цепи. Характер ММР отражает детали процесса полимеризации, в частности, влияние полярности среды, природы катализатора, активности растущих центров.