

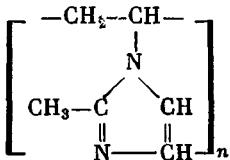
УДК 541.64:539.199

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИ-2-МЕТИЛ-N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА**

**Барановская И. А., Волкова Л. А., Дьяконова Н. В.,
Магарик С. Я., Рудковская Г. Д., Эскин В. Е.**

Методами светорассеяния, динамического двойного лучепреломления, диффузного малоуглового рассеяния рентгеновых лучей и измерения характеристической вязкости исследовали поли-2-метил-N-ванилимидаэзол в наборе растворителей. Определили ММ, оптическую анизотропию, параметры в уравнениях, связывающих характеристическую вязкость со средневесовой ММ, и величину статистического сегмента макромолекулярной цепи.

В работах [1, 2] исследовали в разбавленных растворах поли-N-ванилимидаэзол (**ПВИ**) в термодинамически хороших растворителях — этиловом и метиловом спиртах. Были установлены соотношения $[\eta] = f(M)$ и определены относительные невозмущенные размеры $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$, длина статистического сегмента цепи A , среднее число мономерных звеньев в сегменте S и разность главных поляризуемостей статистического сегмента цепи $(\alpha_1 - \alpha_2)$. В настоящей работе методами светорассеяния, динамического двойного лучепреломления, малоуглового диффузного рассеяния рентгеновых лучей и вязкости исследовали некоторые конформационные свойства и поведение в растворе поли-2-метил-N-ванилимидаэзола (**ПМВИ**), химическому строению которого отвечает формула



2-Метил-N-ванилимидаэзол производства фирмы BASF (ФРГ) полимеризовали в 60%-ном растворе в этаноле в запаянной ампуле в атмосфере аргона. Инициатором служил ДАК (3 вес.%). Температура полимеризации 323°, длительность 19 ч. Полученный вязкий прозрачный раствор полимера разбавляли этанолом и переосаждали в ацетон. Конверсия дважды переосажденного ПМВИ составляла 65%. Исходный полимер был расфракционирован дробным осаждением ацетоном из 7%-ного раствора в этаноле на 10 фракций (таблица), а фракция 8, в свою очередь, из 5%-ного раствора еще на 5 субфракций. При исследовании растворов ПМВИ растворителями служили этиловый спирт (абсолютизированный), α -метилпирролидон, бензиловый спирт, вода (бидистиллят) с добавлением NaCl и HCl.

Рассеяние света растворами ПМВИ измеряли на фотогениодиффузометре «Soficas» при $\lambda=546$ нм, прибор калибровали по рассеянию бензола. Молекулярные массы M_w измеряли в этаноле по обычной процедуре [3], для фракции 3 измерения проводила также в метилпирролидоне (для контроля) и получили значение, совпадающее с полученным в этаноле. Для всех фракций асимметрия рассеяния $z \approx 1$. Значения инкремента показателя преломления dn/dc растворов ПМВИ, измеренные на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой, $0,179 \cdot 10^{-3}$ в этаноле и $0,073 \cdot 10^{-3}$ в метилпирролидоне. Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в вискозиметре типа Оствальда, время течения растворителей t_0 составляло 135–220 с.

В таблице представлены результаты измерений светорассеяния и вязкости фракций ПМВИ в интервале $MM (40-400) \cdot 10^3$. Зависимостям $lg [\eta]$ от $lg M_w$ отвечают следующие соотношения:

$$\begin{aligned} [\eta] &= 3,82 \cdot 10^{-7} M^{1,05} && (\text{этанол}) \\ [\eta] &= 1,67 \cdot 10^{-7} M^{1,09} && (\text{метилпирролидон}) \\ [\eta] &= 8,9 \cdot 10^{-5} M^{0,50} && (\text{вода} + 10\% \text{ NaCl}) \end{aligned}$$

Для оценки равновесной гибкости макромолекулярных цепей ПМВИ применили также метод динамического двойного лучепреломления, который при исключении эффектов формы дает непосредственные сведения о невозмущенных размерах макромолекул независимо от величины объемных эффектов [4]. Измерения проводили в приборе с внутренним ротором длиною 0,03 м по методике, изложенной в работе [4].

Отношение характеристических величин двойного лучепреломления и вязкости $[n]/[\eta] = \Delta n/g \cdot (\eta - \eta_0)$ складывается из соответствующих величин, вызванных эф-

Результаты измерения светорассеяния и характеристической вязкости ПМВИ в различных растворителях

Фракция, №	$M_w \cdot 10^3$	$A_g \cdot 10^{-4}$ в этиловом спирте	[η], м ³ /кг			Отношение [η] в этиловом спирте и α-метилпирролидоне	$[\eta]_\theta$ в растворите- ле $H_2O + 10\%$ $NaCl$, м ³ /кг	Отношение [η] в этило- вом спирте и θ-раство- рителе
			в этиловом спирте	в α-метил- пирролидо- не	в других раствори- телях			
2	400	12,5	0,295	0,193	0,290 ^б	1,53	0,056	5,25
3	250/250 ^а	10	0,182	0,137	0,136 ^в	1,33	0,049	3,71
4	210	10	0,147	0,101		1,45	0,044	3,35
5	140	10	0,105	0,066	0,125 ^г	1,59	0,035	3,00
6	115	12	0,083	0,053		1,57	0,030	2,77
7	100	8,5	0,055	0,037	0,050 ^в	1,49	0,025	2,20
8	40	7,0	0,026	0,0163		1,60		
8	35	8,0	0,024	0,0155		1,55		
8			0,019	0,0125		1,52		

^а Измерена в этиловом спирте и α-метилпирролидоне;

^б в бензиловом спирте; ^в в этиловом спирте с ацетоном; ^г в $H_2O + 0,1$ н. HCl .

эффектами собственной анизотропии $[n]_e$, макро- $[n]_g$ и микроформы $[n]_{ge}$ [4]. Соответствующие формулы имеют вид

$$[n]_e/[\eta] = (4\pi/45kT) (n^2+2)^2/n (\Delta a) S \dots \quad (1)$$

$$[n]_g/[\eta] = (0,49 \cdot 10^{26}/\pi N_A RT) (n^2+2)^2/n (dn/dc)^2 (M/[\eta]) \quad (2)$$

$$[n]_{ge}/[\eta] = (\rho (L_2-L_1)_s/45\pi RT) (n^2+2)^2/n (dn/dc)^2 M_0 S \dots, \quad (3)$$

где Δn – двойное лучепреломление; g – градиент скорости потока; η и η_0 – вязкости раствора и растворителя; n – показатель преломления растворителя; Δa – оптическая анизотропия мономерного звена; ρ – плотность полимера; M_0 – ММ мономерного звена; $(L_2-L_1)_s$ – функция асимметрии сегмента; k , N_A , R и T – общепринятые значения.

Измерения рентгеновского малоуглового рассеяния проводили на дифрактометре ДРОН-1 с фотоэлектрической регистрацией рассеянного излучения при помощи сцинтилляционного счетчика СРС-1 и счетного устройства ССД. Использовали K_α излучение Cu ($\lambda=0,154$ нм), фильтрованное Ni в сочетании с амплитудным дискриминатором. Коллимационной системой служила камера Кратки [5] с коллимационной и приемной щелями шириной 30 и 70 мкм соответственно. Приведение результатов к точечной коллимации проводили на машине БЭСМ-6 по программе, разработанной в работе [6].

Кривые интенсивности рассеяния получали в интервале углов рассеяния $20'$ – 2° при 293° . Исследуемый раствор заливали в плоскопараллельную стальную кювету толщиной $2,5 \cdot 10^{-3}$ м со слюдяными окнами, концентрация раствора составляла 52 кг/м³.

Рассмотрим результаты измерений динамического двойного лучепреломления в α-метилпирролидоне ($n=1,47$), в воде с добавлением $NaCl$ ($n=1,34$) и в этиловом спирте ($n=1,36$). Первые из них представлены прямой I на рис. 1. Экспериментальные точки, относящиеся к различающимся в ~10 раз по ММ фракциям 2 и 8, ложатся на одну прямую. Из этого обстоятельства следуют два вывода: во-первых, подтверждается малый (по сравнению с эффектом собственной анизотропии) вклад эффекта макроформы, что является следствием сравнительно малой величины dn/dc в метилпирролидоне; во-вторых, оптическая анизотропия изучавшихся макромолекул не зависит от их ММ, что позволяет с помощью формул (1)–(3) определять величину S , а следовательно, и длину статистического сегмента $A=2,52 \cdot 10^{-10} S$ м. Из рис. 1 следует, что в метилпирро-

лидона величина $[n]/[\eta] = -1,16 \cdot 10^{-8}$ Па $^{-1}$. Вычитая из нее эффект макроформы, равный, согласно формуле (2), $[n]_s/[\eta] = 0,15 \cdot 10^{-8}$ Па $^{-1}$, получили $[n]_s/[\eta] + [n]_{ss}/[\eta] = -1,31 \cdot 10^{-8}$ Па $^{-1}$.

Для оценки гибкости макромолекул ПМВИ сравним их оптическую анизотропию с анизотропией ПВИ [1]. Оптическая анизотропия мономерного звена Δa обоих полимеров может считаться совпадающей, так как разность поляризумостей групп СН и СН₂ одинакова, а добавочный вклад одной связи С—С невелик по сравнению с анизотропией пятичленного цикла. При этом также сделано достаточно правдоподобное предположе-

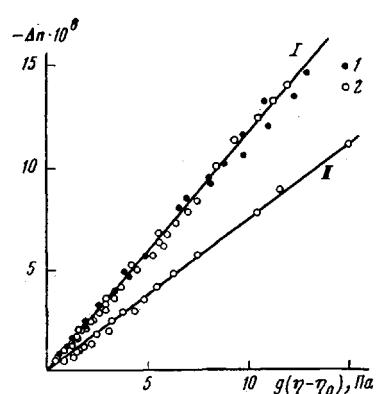


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость динамического двойного лучепреломления растворов ПМВИ от напряжения сдвига при использовании в качестве растворителя α -метилпирролидона (I) и воды+10% NaCl (II) для фракций 2 (1) и 8 (2)

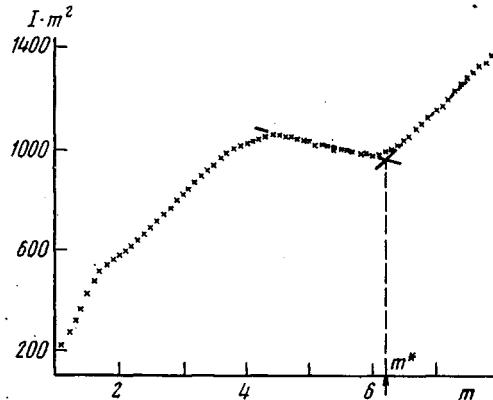


Рис. 2

Рис. 2. Индикатриса рассеяния раствора ПМВИ в этаноле в координатах $I \cdot m^2$ от m

ние об одинаковой для обоих полимеров свободе вращения цикла вокруг связи С—N, соединяющей его с основной цепью. Принимая $\Delta a = -20 \cdot 10^{-31}$ [1], $\rho = 1,25 \cdot 10^3$ кг/м³, $(L_2 - L_1)_s = 5$ и $M_0 = 108$, получили для ПМВИ величину $S = 8,7$ или длину статистического сегмента $A = 22 \cdot 10^{-10}$ м.

Иная ситуация при применении в качестве растворителя воды (с добавлением NaCl) и этилового спирта. В этом случае показатель преломления растворителя существенно отличается от показателя преломления полимера, и можно ожидать значительный вклад эффектов формы в наблюдавшееся двойное лучепреломление. Действительно, величины эффекта макроформы, определенные по формуле (3), оказались равными в воде $[n]_s/[\eta] = 0,75 \cdot 10^{-8}$ Па $^{-1}$ для нефракционированного образца с $M = 35 \cdot 10^3$ и $[\eta] = 0,018$ при величине инкремента показателя преломления $dn/dc = -1,84 \cdot 10^{-4}$ м³/кг и в этаноле $[n]_s/[\eta] = 0,57 \cdot 10^{-8}$ Па $^{-1}$ для фракции 8. Соответствующие экспериментальные значения $[n]/[\eta] = 0$ в воде и $[n]/[\eta] = -0,74 \cdot 10^{-8}$ Па $^{-1}$ в этиловом спирте (рис. 1, прямая II). Откуда следует длина статистического сегмента $A = 24 \cdot 10^{-10}$ в воде и $40 \cdot 10^{-10}$ м в этиловом спирте.

Для определения равновесной гибкости макромолекул ПМВИ использовали также метод малоуглового диффузного рассеяния рентгеновых лучей. Согласно теории Кратки — Порода [7, 8], статистический сегмент A макромолекулы может быть определен по абсциссе точки перегиба индикатрисы диффузного рассеяния в координатах $I \cdot 2\theta^2$ от 2θ по формуле $A/2 = 2,3\lambda/4\pi \sin \theta^*$, где I — интенсивность, 2θ — угол рассеяния, λ — длина волны. Для указанных измерений использована фракция 8 в этиловом спирте.

На рис. 2 представлена индикатриса рассеяния раствором ПМВИ в координатах $I \cdot m^2$ от m , где m — расстояние в плоскости регистрации от центра первичного луча до точки измерения. Для малых углов $2\theta = m/L$, где L — расстояние от образца до плоскости регистрации. Видно, что индикатриса рассеяния имеет четко выраженный перегиб при $m^* = 6,2$, чему соответствует $2\theta^* = 1^\circ 40'$. Это дает значение $A = (39,0 \pm 1) \cdot 10^{-10}$ м.

Равновесная гибкость ПМВИ. Поскольку в ряду использованных нами растворителей имеется θ -растворитель — вода + 10% NaCl, это позволяет определить относительные невозмущенные размеры макромолекулярных цепей ПМВИ (h_0^2/M)^{1/2}=0,705·10⁻¹⁰ м и длину статистического сегмента $A=21\cdot10^{-10}$ м. Сопоставление этих величин с величинами для ПВИ [1] (соответственно $0,71\cdot10^{-10}$ и $20\cdot10^{-10}$ м) свидетельствует о том, что равновесная гибкость этих полимеров одинакова и соответствует равновесной гибкости обычных гибкоцепных полимеров. Этот вывод подтверждают и результаты динамического двойного лучепреломления: $A=22\cdot10^{-10}$ м в метилпирролидоне и $24\cdot10^{-10}$ м в воде + 10% NaCl. Величина A , полученная в этиловом спирте из малоуглового диффузного рассеяния рентгеновых лучей и динамического двойного лучепреломления, составляет $(39\pm2)\cdot10^{-10}$ м. Поскольку это различие выходит за пределы погрешности эксперимента, ниже остановимся на его возможных причинах.

Поведение ПМВИ в различных растворителях. Сопоставляя поведение ПМВИ в разных растворителях, можно, как это принято в работе [4], исходить просто из оценки термодинамического качества растворителей: θ -растворитель, хороший растворитель. Однако, в поведении ПМВИ есть ряд особенностей. Использованные нами растворители можно разделить на две группы: органические растворители (этиловый спирт, α -метилпирролидон, бензиловый спирт, смесь этилового спирта с ацетоном) и вода (с добавлением кислоты и без добавок). Во всех органических растворителях характеристическая вязкость весьма велика и даже при добавлении осадителя — ацетона (вплоть до высаживания полимера из раствора) меняется весьма слабо (в таблице приведены значения $[\eta]$ при соотношении этиловый спирт : ацетон 1 : 2, соответственно $A_2 \approx 0$).

Наклоны графиков $\lg [\eta] - \lg M$ в этиловом спирте и α -метилпирролидоне весьма велики ($\alpha=1,05\pm0,06$ в этиловом спирте и $1,09\pm0,12$ в метилпирролидоне), и графики идут в пределах погрешности параллельно друг другу. Из таблицы видно, что при изменении $[\eta]$ в 15 раз (от фракции 2 до фракции 8) отношение характеристических вязкостей в этиловом спирте и метилпирролидоне практически не меняется. Подобное поведение наблюдали ранее [9] и [10] и объясняли специфическим взаимодействием растворителя с полимером. Возможно, этим же обусловлено и значение A , полученное в этиловом спирте. Существенно меньшие значения $[\eta]$ фракций ПМВИ в воде и в воде с добавкой 10% NaCl. Добавка NaCl необходима для подавления слабого полизелектролитного эффекта, однако и в чистой воде характеристическая вязкость намного меньше, чем в органических растворителях (рис. 3). Здесь можно сделать предположение о специфическом влиянии воды, гидрофобном взаимодействии, связанном с наличием в молекуле ПМВИ CH_3 -групп, поскольку в изученном ранее ПВИ [1] группы CH_3 в макромолекулярной цепи отсутствовали и полимер не обнаруживал существенной разницы свойств в органических растворителях и в воде (для нефракционированных образцов ПВИ $[\eta]=0,03 \text{ м}^3/\text{кг}$ в воде + 0,1 н. NaCl и $0,026 \text{ м}^3/\text{кг}$ в этиловом спирте). Представляется уместным сослаться на аналогию в сравнительном поведении ПМВИ и ПВИ в указанных растворителях с поведением полиакриловой и полиметакриловой кислот, структура которых также отличается группой CH_3 [11–13].

Наблюдаемое изменение $[\eta]$ ПМВИ при переходе от воды к органическим растворителям может быть следствием не только гидрофобных взаимодействий, но и электроотрицательности третьего атома азота (увеличивающейся у ПМВИ по сравнению с ПВИ из-за введения CH_3 -группы во второе положение имидазольного кольца). Увеличение электроотрицательности приводит к более легкой протонизации (по сравнению с ПВИ) и, как следствие, к образованию внутримолекулярных водородных связей между ближайшими имидазольными кольцами.

При подкислении воды может происходить протонизация атома азота, находящегося в третьем положении, причем чем больше степень протонизации, тем больше растягивание ближайших протонизованных имидазольных колец, приводящих к увеличению размеров макромолекул и, сле-

довательно, $[\eta]$. Действительно, для фракции 5 значение $[\eta]$ в воде +0,1 Н. HCl равно 1,25 и близко к значению $[\eta]$ в этиловом спирте (таблица). Подобное поведение для 2-метил-N-венилимида золы наблюдалось в работе [14].

Кроме того, наблюдаемое изменение $[\eta]$ может зависеть и от полярности растворителя. Так, при переходе от водного растворителя ($\epsilon=74$) к менее полярному растворителю — спирту ($\epsilon=24$) для ПМВИ может оказаться более выгодной развернутая конформация цепи.

Коэффициент набухания. Обращают на себя внимание высокие значения показателей степени в уравнении Марка — Куна — Хаувинка для этилового спирта и метилпирролидона. В литературе значения $a > 0,8$ объяс-

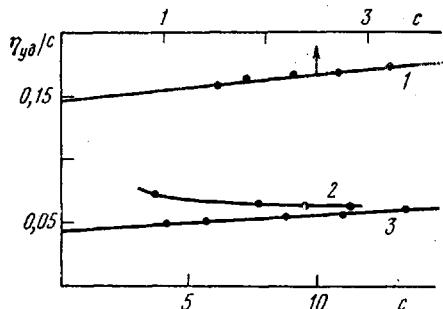


Рис. 3. Зависимость η_{ud}/c от концентрации c фракции 4 ПМВИ в этиловом спирте (1), H_2O (2) и $H_2O+10\%$ NaCl (3)

няют частичной протекаемостью макромолекул, и такие значения обычно получают для полимеров с повышенной жесткостью макромолекулярных цепей [15]. Однако причиной больших значений a можно считать и аномально большое набухание. В нашем случае была возможность определить невозмущенные размеры макромолекул, и вопрос о повышенной жесткости был снят. Определив коэффициент набухания по отношению величин $[\eta]$ в этиловом спирте к $[\eta]_0$ (таблица), рассчитали значения a , используя обычные представления о влиянии объемных эффектов [3], и получили для ПМВИ в этиловом спирте $a \approx 0,75$, тогда как в эксперименте получено $a = 1,05$. Таким образом, для объяснения полученных нами значений a следует привлечь некоторые дополнительные предположения. Так, например, можно представить, что метильные группы, «убранные» в воде внутрь клубка вследствие гидрофобных взаимодействий, в органических растворителях, наоборот, «выдвинуты» на поверхность клубка и способствуют дополнительной иммобилизации растворителя, что может привести к увеличению гидродинамического радиуса макромолекулы. Здесь следует вновь упомянуть, что длина статистического сегмента в этаноле существенно превышает $21 \cdot 10^{-10}$ м, так что неисключено и некоторое уменьшение скелетной гибкости цепи полимера в этом растворителе.

Специфика поведения ПМВИ в водных и органических растворителях позволяет предположить, что роль конформационных свойств имидазоль содержащих полимеров в их катализитической функции [16] существенна.

ЛИТЕРАТУРА

- Эскин В. Е., Магарик С. Я., Жураев У. Б., Рудковская Г. Д. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2219.
- Tricot M., Mertens G., Collete P., Pesreux V. Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1974, v. 43, № 7, p. 502.
- Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.
- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
- Kratky O., Porod G. J. Colloid Sci., 1949, v. 4, № 1, p. 35.
- Федоров Б. А. Кристаллография, 1968, т. 13, № 5, с. 763.
- Kratky O., Skala Z. Z. Elektrochem., 1958, v. 62, № 3, p. 73.
- Durchschlag H., Puchwein G., Kratky O., Breitenbach J. W., Olay O. F. J. Polymer Sci. C, 1970, № 31, p. 311.
- Любина С. Я., Кленин С. И., Стрелина И. А., Троицкая А. В., Курляндкина В. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 3, с. 691.

10. Эскин В. Е., Магарик С. Я., Григорьев А. И., Некрасова Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1037.
11. Бирштейн Т. М., Ануфриева Е. В., Некрасова Т. Н., Птицын О. Б., Шевелева Т. В. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 2, с. 372.
12. Некрасова Т. Н., Чурыло Э. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 5, с. 1103.
13. Некрасова Т. Н., Григорьев А. И., Волков Л. А., Птицын О. Б., Федоров Б. А., Чурыло Э. Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1970.
14. Murahashi S., Nozakura S., Umebara A., Obata K. Chem. High Polymers, 1964, v. 21, № 234, p. 625.
15. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, № 9, с. 1674.
16. Henrichs P. M., Whitlock L. R., Sochor A. R., Tan J. S. Macromolecules, 1980, B. 13, № 6, S. 1375.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 V.1982

CONFORMATIONAL PROPERTIES OF POLY-2-METHYL-N-VINYL IMIDAZOL

*Baranovskaya I. A., Volkova L. A., D'yakonova N. V.,
Magarik S. Ya., Budkovskaya G. D., Eskin V. Ye.*

Summary

Poly-2-methyl-N-vinyl imidazol has been studied in various solvents by light scattering, dynamic birefringence, diffusional small-angle X-ray scattering and viscometry methods. MM, optical anisotropy, parameters of equations expressing the intrinsic viscosity – weight-average MM relationship and the value of statistical segment of the macromolecular chain were determined.