

УДК 541.64:532.77:547.322

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

*Давиденко Н. В., Панчешникова Р. Б., Монаков Ю. Б.,
Минскер К. С.*

Методами вискозиметрии и светорассеяния определены константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка ПВА и сополимеров винилхлорида с винилацетатом. Исследованы параметры их равновесной гибкости. Установлено, что изученные продукты являются гибкоцепными полимерами. Гидродинамические и термодинамические свойства макромолекул существенно зависят от содержания винилацетата в сополимерах.

Сведения о гидродинамических свойствах растворов карбоцепных полимеров на основе винилхлорида ограничены данными о ПВХ [1]. С целью изучения свойств полимерных продуктов на основе винилхлорида (ВХ), различающихся структурой элементарного звена макроцепи, исследованы гидродинамические характеристики сополимеров винилхлорида с винил-ацетатом (ВХВА). Эти полимеры отличаются лучшей текучестью и повышенной растворимостью в органических растворителях относительно ПВХ [2].

Композиционно-однородные сополимеры ВХ с ВА, содержащие 11,4, 25, 40 и 66 мол.-% ВА (ВХВА-11,4, ВХВА-25, ВХВА-40 и ВХВА-66 соответственно) получали методом сусpenзионной полимеризации смеси мономеров при 343 К в присутствии инициатора – перекиси бензоила и защитного коллоида – стиромалеината натрия при соотношении мономер : водная фаза = 1 : 2. Однородность состава полимерных продуктов обеспечивали дробным дозированием более реакционноспособного мономера – ВХ в ходе реакции. Полученные сополимеры промывали водой, этианолом и сушили при 313–323 К в вакууме до постоянного веса.

Фракционирование сополимеров ВХВА, ПВА проводили при 298 К дробным осаждением из 1%-ного раствора их в ТГФ гексаном. Получали 10–14 фракций из каждого полимерного образца. По данным элементного анализа рассчитывали состав сополимеров. Фракционирование полимерных продуктов по ММ показало, что соответствующие фракции с узким ММР характеризуются идентичным составом в пределах ошибки эксперимента – не выше ± 5 отн.-%.

Вискозиметрические измерения полимерных продуктов в растворе в ТГФ и циклогексаноне (ЦГ) проводили при 298 К в вискозиметре Уббелоде. При определении $[\eta]$ учитывали значения пяти концентраций каждой фракции полимера. Соответствующие значения $[\eta]$ и констант Хаггинаса k' приведены в табл. 1. Молекулярные массы M_w фракций полимеров определяли методом светорассеяния в растворе в ТГФ в вертикально поляризованном свете с длиной волны $\lambda = 546$ нм, используя прибор марки ФПС-3. Коэффициенты рассеяния R_e измеряли в интервале углов $45\text{--}145^\circ$, после чего методами Зимма и Дебая рассчитывали значение M_w [3]. Инкремент показателя преломления dn/dc сополимеров ВХВА находили в ТГФ, а ПВА – в ацетоне с помощью рефрактометра Пульфриха PR2 (dn/dc в ацетоне 0,1050).

Полимер	ПВА	ВХВА-11,4	ВХВА-25	ВХВА-40	ВХВА-66
dn/dc в ТГФ	0,0586	0,0867	0,0767	0,0750	0,0604

Используемые растворители обессыпывали многократной перегонкой, а растворы фракций полимеров очищали центрифугированием и дальнейшим фильтрованием через стеклянные фильтры. При этом исходные растворы разбавляли фильтрованием обессыпленного растворителя в измерительную кювету.

Фракционирование полимерных продуктов и найденные величины M_w отдельных фракций полимеров указывают на неширокий интервал значений ММ, что свидетельствует о незначительной полидисперсности исследуемых продуктов (табл. 1). Причем для них характерно достаточно широкое мономодальное распределение, о чем свидетельствуют кривые ММР (рис. 1). Степень полидисперсности полимерных продуктов M_w/M_n , рассчитанная из дифференциальных кривых, равна $2,0 \pm 0,4$.

Таблица 1

Гидродинамические характеристики ПВА и сополимера BXBA при 298 К

Фракция, №	[η], дл/г		<i>k'</i>		<i>M</i> · 10 ⁻³
	ТГФ	ЦГ	ТГФ	ЦГ	
ПВА					
1	0,77	0,71	0,26	0,31	47,7
2	0,66	0,60	0,28	0,32	37,0
3	0,53	—	0,28	—	—
4	0,49	0,58	0,29	0,33	20,5
5	0,48	—	0,28	—	—
6	0,43	0,47	0,28	0,34	19,3
7	0,39	—	0,28	—	—
8	0,30	0,29	0,29	0,33	10,8
9	0,29	—	0,28	—	—
10	0,27	—	0,27	—	—
11	0,19	—	0,28	—	—
12	0,17	—	0,28	—	—
13	0,15	—	0,28	—	—
14	0,09	—	0,28	—	10,2
Нефракционирован- ный образец	0,39	0,38	0,28	0,34	13,8
BXBA-11,4					
1	0,85	—	0,24	—	—
2	0,85	0,88	0,24	0,32	96,7
3	0,75	0,78	0,22	0,35	74,8
4	0,65	0,70	0,23	0,35	65,2
5	0,61	—	0,23	—	—
6	0,50	0,55	0,20	0,35	42,5
7	0,45	—	0,21	—	—
8	0,36	—	0,22	—	—
9	0,35	—	0,23	—	29,5
10	0,33	—	0,23	—	—
11	0,25	—	0,24	—	—
Нефракционирован- ный образец	0,51	0,56	0,23	0,34	46,8
BXBA-25					
1	1,13	1,24	0,25	0,43	—
2	0,87	0,97	0,24	0,42	185
3	0,73	0,69	0,26	0,43	156
4	0,69	0,62	0,25	0,41	139
5	0,50	0,57	0,26	0,43	—
6	0,45	0,53	0,25	0,42	64,8
7	0,41	0,43	0,25	0,42	49,9
8	0,38	0,40	0,25	0,41	—
9	0,30	—	0,25	0,42	21
10	0,21	0,20	0,24	0,41	—
Нефракционирован- ный образец	0,54	0,54	0,25	0,43	95
BXBA-40					
1	1,53	—	0,14	—	—
2	1,17	0,98	0,16	0,25	179
3	0,91	0,96	0,14	0,24	119
4	0,76	0,55	0,13	0,24	86
5	0,66	0,53	0,16	0,25	79
6	0,60	—	0,17	—	—
7	0,50	0,43	0,14	0,24	43
8	0,47	—	0,16	—	—
9	0,40	—	0,18	—	—
10	0,36	—	0,15	—	—
11	0,34	—	0,14	—	—
12	0,27	—	0,14	—	—
13	0,26	—	0,15	—	—
14	0,14	—	0,16	—	—
Нефракционирован- ный образец	0,54	0,51	0,14	0,24	52

Окончание таблицы 1

Фракция, №	[η], дл/г		<i>k'</i>		<i>M</i> · 10 ⁻³
	ТГФ	ЦГ	ТГФ	ЦГ	
BXBA-66					
1	1,25	—	0,20	—	—
2	1,16	—	0,20	—	—
3	0,85	0,94	0,18	0,21	708
4	0,72	—	0,18	—	—
5	0,69	0,56	0,18	0,22	300
6	0,57	0,44	0,19	0,21	248
7	0,48	0,3	0,20	0,20	150
8	0,44	—	0,20	—	—
9	0,36	—	0,18	—	—
10	0,26	—	0,19	—	100
11	0,21	—	0,20	—	—
Нефракционированный образец	0,71	0,54	0,19	0,20	490

Таблица 2

Параметры уравнения Марка – Куна – Хаувиника для ПВА и сополимеров BXBA при 293 К

Полимер	<i>K</i> · 10 ⁴	<i>a</i>	<i>K</i> · 10 ⁴	<i>a</i>
	ТГФ	ЦГ	ТГФ	ЦГ
ПВА	1,53	0,66	4,47	0,57
BXBA-11,4	1,66 *	0,75 *	3,31	0,69
BXBA-25	2,04	0,715	2,72	0,66
BXBA-40	3,14	0,69	8,52	0,58
BXBA-66	3,55	0,63	4,79	0,56

* Параметры *K* и *a* согласуются с данными работы [4].

Таблица 3

Значение равновесной гибкости для гомо- и сополимеров BXBA в ТГФ и ЦГ

Полимер	<i>A</i> , Å	<i>σ</i>	Полимер	<i>A</i> , Å	<i>σ</i>
ПВХ [1]	29,6	2,67	BXBA-40	12,6	2,04
BXBA-11,4	20,0	2,29	BXBA-66	18,2	2,16
BXBA-25	19,2	2,26	ПВА	18,8	2,29

Из результатов вискозиметрических измерений, представленных в табл. 1 для фракций ПВА и сополимерных продуктов, и данных зависимости $\lg[\eta] = f(\lg M_w)$, имеющей линейный характер (рис. 2), определены константы *K* и *a* уравнения Марка – Куна – Хаувиника (табл. 2).

Найденные параметры *a* свидетельствуют о том, что ПВА и сополимеры BX с ВА являются гибкоцепными линейными полимерами, причем с возрастанием содержания ВА в макроцепи значение параметра *a* снижается до определенного предела, проходит через минимум, а затем опять возрастает (рис. 3). Следует отметить, что величина *a* в ЦГ ниже, чем в ТГФ. Это свидетельствует о том, что ТГФ — термодинамически более хороший растворитель для изученных полимеров по сравнению с ЦГ. С этим фактором коррелируют также меньшие значения констант Хаггинса в ТГФ (табл. 1). Отклонение величины *a* от 0,5, вероятно, свидетельствует о наличии объемных эффектов в изучаемых системах. Поэтому для оценки равновесной гибкости цепей ПВХ и сополимеров BXBA с применением вискозиметрических данных привлечено известное экстраполяционное

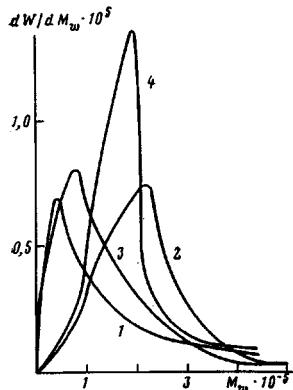


Рис. 1

Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР поливинилацетата (1), BXVA-11,4 (2), BXVA-40 (3) и BXVA-66 (4)

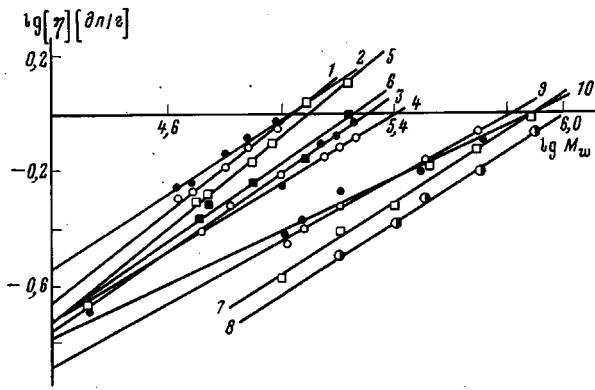


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$ для сополимеров BXVA-11,4 (1, 2), BXVA-25 (3, 4), BXVA-40 (5, 6), BXVA-66 (7, 8) и ПВА (9, 10) в ТГФ (1, 4, 5, 7, 9) и ЦГ (2, 3, 6, 8, 10)

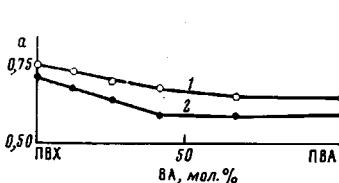


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость параметра a в уравнении Марка - Куна - Хаувинка от содержания ВА в сополимере в растворах в ТГФ (1) и ЦГ (2)

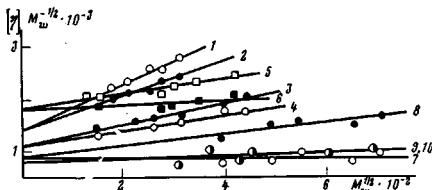


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $[\eta] M_w^{1/2}$ от $M_w^{1/2}$ (обозначения кривых как на рис. 2)

уравнение для гибкоцепных полимеров [5]

$$[\eta] M_w^{1/2} = K_0 + 0.5 \Phi_0 B M^{1/2},$$

которое позволило определить параметр невозмущенных размеров K_0 (рис. 4), соответствующий длине отрезка, отсекаемого на оси ординат при экстраполяции к $M_w=0$ (B — параметр дальнодействия, Φ — коэффициент Флори). Важно, что рассматриваемые зависимости линейны в исследованной области ММ.

Полученные значения K_0 были использованы для расчета сегмента Куна A и стерического фактора σ , характеризующего среднюю степень заторможенности внутреннего вращения цепи с учетом известных уравнений

$$A = \frac{M_0}{L} \left(\frac{K_0}{\Phi_0} \right)^{1/2} [6] \quad \sigma = \frac{M_0^{1/2} K_0^{1/2}}{3.08 \cdot 10^{-8} \Phi_0^{1/2}} [7],$$

где L — контурная длина цепи; M_0 — молекулярная масса мономерного звена.

В табл. 3 приведены значения A и σ , характеризующие равновесную гибкость изучаемых полимеров.

С возрастанием содержания ВА в макромолекулярной цепи жесткость сополимера уменьшается до определенного предела (табл. 3), что, очевидно, связано как с нарушением регулярности цепи ПВХ при введении второго мономера, так и с ослаблением сильных взаимодействий атомов хлора между звеньями ВХ. Дальнейшее возрастание содержания ВА в сополимере приводит к увеличению значений сегмента Куна и σ , приближающихся к этим параметрам в ПВА. Следует отметить, что значения A и σ , найденные в ТГФ и ЦГ, не различаются. Последнее свидетельствует об идентич-

ности характера изменения одного и того же полимера в изученных растворителях.

Результаты по определению сегмента Куна и σ согласуются с данными табл. 2, на основании которых было сделано заключение о том, что ПВА и сополимеры ВХВА являются гибкоцепными полимерами. Гидродинамические и термодинамические свойства макромолекул существенно зависят от содержания ВА в сополимере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bondanecký M., Šolc K., Kratochvíl P., Kolinsky M., Ryska M., Lim D. J. *Polymer Sci.* A-2, 1967, v. 5, № 2, p. 343.
2. Котляр Й. Б., Зильберман Е. Н. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 258.
3. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Инструкция по методам определения молекулярного веса полимеров, фракционированию и определению молекулярно-весового распределения. М.: Гос. комитет по химии при Госплане СССР, 1963, 246 с.
4. Chen H. R., Blanchard L. P. *J. Appl. Polymer Sci.* 1972, v. 16, № 3, p. 603.
5. Stockmayer W. H., Fixman M. *J. Polymer Sci. C*, 1963, № 1, p. 137.
6. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
7. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 151.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
9.VII.1982

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

HYDRODYNAMIC AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF VINYL CHLORIDE — VINYL ACETATE COPOLYMERS

*Davidenko N. V., Pancheshnikova R. B., Monakov Yu. B.,
Minsk K. S.*

Summary

The constants of the Mark — Kuhn — Houwink equation were determined for PVAc and vinyl chloride — vinyl acetate copolymers by viscometry and light-scattering. The equilibrium flexibility parameters of the said polymers were examined. The products under study were shown to be of the flexible-chain polymers. The hydrodynamic and thermodynamic properties of these macromolecules were demonstrated to be significantly dependent on the vinyl acetate content in the copolymers.