

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА С МЕТИЛ- И БУТИЛАКРИЛАТОМ

*Панчешникова Р. В., Монаков Ю. В., Бродько Л. С.,
Бере А. А., Заводчикова Н. Н., Яновский Д. М.,
Минскер К. С.*

Основные эксплуатационные свойства материалов на основе гомо- и сополимеров винилхлорида (ВХ) в значительной степени зависят от ММ и ММР полимеров [1]. В связи с этим изучение молекулярных параметров и структуры индивидуальных макромолекул этих соединений занимает важное место в общем комплексе исследований высокомолекулярных веществ.

Настоящая работа посвящена изучению влияния эффекта соседней группы ближнего порядка — звеньев эфира акриловой кислоты на конформационные свойства макромолекул химически-однородных сополимеров винилхлорида с метил- и бутилакрилатами (ВХМА, ВХБА) в растворе.

ПВХ, полибутилакрилат (ПБА) и композиционно-однородные сополимеры ВХМА и ВХБА, содержащие 15,4, 26,6, 41,6 и 64 мол. % метилакрилата и 16,6, 40 и 55 мол. % бутилакрилата соответственно, получали методом суспензионной полимеризации при 326 К в присутствии перекиси лаурила (0,3 вес. % от мономера) в качестве инициатора и метилцеллюлозы (0,4 вес. % от H_2O) в качестве защитного коллоида при соотношении мономер: $H_2O=1:2$. Однородность состава сополимеров обеспечивали дробной подачей более реакционноспособного мономера — эфира акриловой кислоты в ходе реакции не менее 6 раз по специальной программе, приведенной в табл. 1, в соответствии со значениями констант сополимеризации [2].

Таблица 1

Программа загрузки мономеров для получения композиционно-однородных сополимеров ВХМА и ВХБА

Заданный состав сополимера, вес. %		Загружаемое количество мономеров, вес. ч.		Добавляемое количество эфира акриловой кислоты, вес. ч.
ВХ	эфир акриловой кислоты	ВХ	эфир акриловой кислоты	
Метил акрилат				
80	20	80	1,1	18,9
68	32	68	2,8	29,2
54	46	54	5,1	40,9
Бутил акрилат				
71	29	71	3,0	26,0
42	58	42	7,7	50,3
28	72	28	13,3	58,7

Фракционирование образца ВХМА-15,4 проводили методом дробного осаждения из системы ДМФ — этанол; остальных образцов — из системы ТГФ — гексан согласно работе [3].

Измерение вязкости растворов полимеров и их узких фракций проводили в вискозиметре Уббелодде с висязим уровнем при $298 \pm 0,05$ К в растворе ТГФ и циклогексаноне при концентрациях 1,0–0,15 г/дл. ММ сополимера ВХМА-15,4 определяли методами седиментации и диффузии [3], остальных полимерных продуктов — светорассеянием [4].

Показатель преломления растворов полимеров различной концентрации и растворителя Δn определяли на рефрактометре Пульфриха PR-2. Инкремент показателя преломления определяли как тангенс угла наклона прямой $\Delta n = f(c)$.

Интенсивность света, рассеянного раствором узких фракций гомо- и сополимеров ВХМА, ВХБА в ТГФ, измеряли на приборе ФПС-3 по методике работы [4] в вертикально поляризованном свете с длиной волны $\lambda = 546$ нм в интервале углов $45-135^\circ$ для пяти различных концентраций раствора.

Среднемассовую ММ полимеров M_w рассчитывали методами Зимма и Дебая [4].

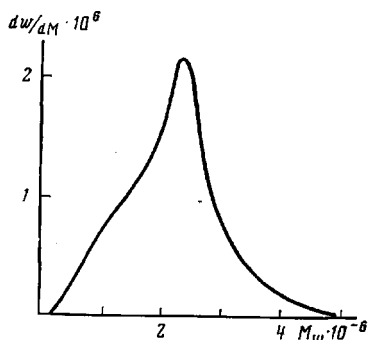


Рис. 1

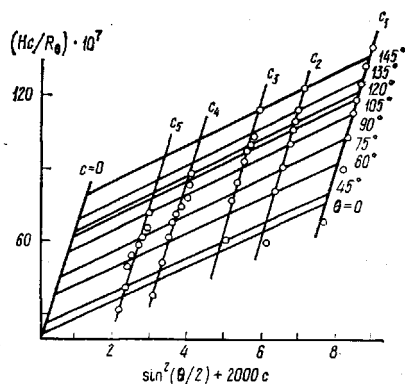


Рис. 2

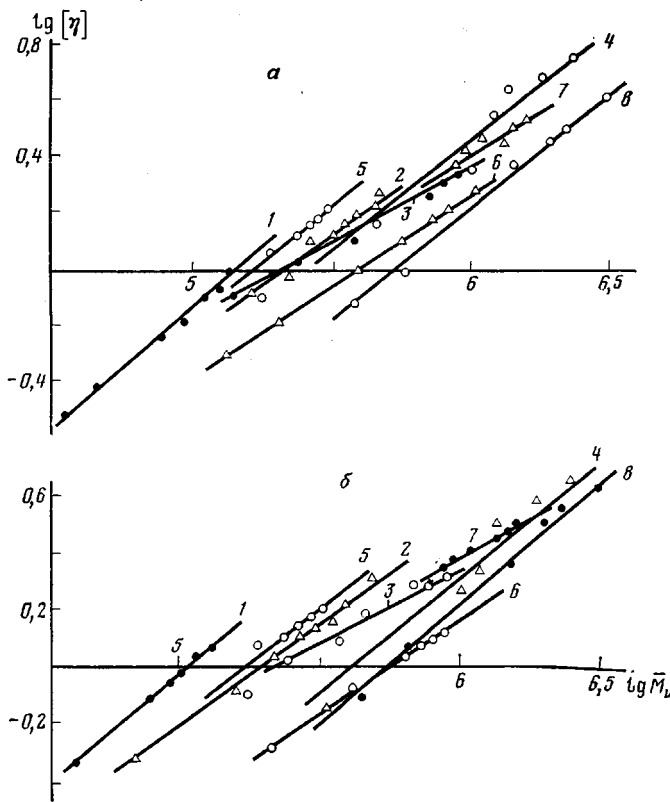


Рис. 3

Рис. 1. Типичная дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения VXBA-40

Рис. 2. Диаграмма Зимма для фракции 6 сополимера VXMA-41,6 в ТГФ

Рис. 3. Зависимость $\lg [\eta] = f(\lg M_w)$ для фракций сополимеров VXMA, VXBA в ТГФ (а) и циклогексаноне (б): VXMA-15,4 (1), VXMA-26,6 (2), VXMA-41,6 (3), VXMA-64 (4), VXBA-16,6 (5), VXBA-40 (6), VXBA-55 (7) и ПВА (8)

Коэффициент полидисперсности VXMA-15,4 оценивали из интегральной кривой распределения $W(S)$ от S в ТГФ [3]. Для остальных полимерных продуктов M_w/M_n рассчитывали из зависимостей ММ от кумулятивной массовой доли фракций.

Гибкость макромолекул характеризовали параметром заторможенности внутреннего вращения вокруг единичной связи σ [5]

$$\sigma = (\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$$

Здесь $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ — размер макроцепи в идеальном растворителе, рассчитанный из $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = \sqrt{K_0^2 M / \Phi_0^{2/3}}$ (K_0 — отрезок оси ординат, отсекаемый прямой зависимости $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$); $\Phi_0 = 2,1 \cdot 10^{21}$ в хорошем растворителе [6]; $(\bar{h}_{св}^2) = 3,08 \cdot M^{1/2} / M_0^{1/2}$ — размеры клубка при свободном вращении звеньев макроцепи; M и M_0 — значения \bar{M} полимера и мономера соответственно [3].

Длину сегмента Куна ($A = \bar{h}^2 / L$) оценивали по методу Штокмайера — Фиксмана [7] из соотношения

$$[\eta] / \sqrt{M} = K_0 + 0,51 B \sqrt{M}$$

$$K_0 = \Phi (\lambda A / M_0)^{3/2},$$

где $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$ — длина проекции мономерного звена; B — параметр дальнего действия.

Температуру стеклования T_c гомо- и сополимеров ВХ оценивали методом порошковой термомеханики при давлении на пуассон $3,9 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$.

Используемые растворители очищали так, как описано в работах [8, 9].

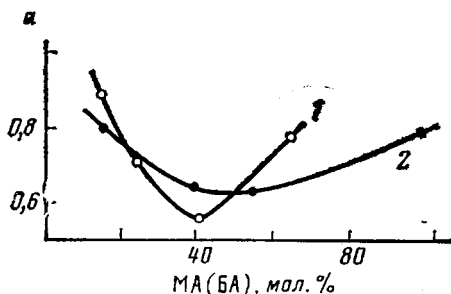


Рис. 4. Зависимость параметра a в уравнении $[\eta] = KM^a$ в ТГФ от содержания метилакрилата (МА) (1) и бутилакрилата (БА) (2) в сополимере

Фракционирование изученных сополимеров показало, что средний состав фракций (в пределах ошибки ± 2 мол. %) соответствовал среднему составу исходных образцов. Кривые ММР образцов ВХМА и ВХБА имели нормальную функцию распределения сополимерных молекул по \bar{M} . Для примера (рис. 1) приведена дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения ВХБА-40. Рассчитанное по кривым ММР отношение среднемассовой и среднечисленной \bar{M} для сополимеров близко к 2, что характерно для радикальной полимеризации виниловых мономеров [10].

Для характеристики сополимеров винилхлорида с эфирами акриловой кислоты были определены характеристическая вязкость и среднемассовая молекулярная масса \bar{M}_w исходных образцов и ряда их фракций.

Для примера (рис. 2) представлена типичная диаграмма Зимма, полученная в ТГФ для фракции 6 сополимера ВХМА-41,6.

Логарифмы измеренных значений $[\eta]$ фракций, нанесенные на график как функции логарифмов соответствующих \bar{M}_w (рис. 3), дают во всем ис-

Таблица 2

Гидродинамические и термодинамические характеристики ПБА и сополимеров винилхлорида с эфирами акриловой кислоты

Полимер	Константа Хаггинса		$K \cdot 10^4$ *	a *	σ	A, Å	T_c , К
	ТГФ	ЦГН					
ПВХ [4, 5]			-1,38	-0,78	2,8	29,6	353
ВХМА-15,4	0,37	0,41	0,39/0,59	0,88/0,84	2,02	16,0	328
ВХМА-26,6	0,26	0,31	1,59/2,19	0,71/0,69	1,67	23,0	323
ВХМА-41,6	0,27	0,36	12,0/16,0	0,55/0,52	2,34	28,3	308
ВХМА-64,0	0,33	0,25	0,68/0,34	0,77/0,82	2,09	14,9	
ВХБА-16,6	0,36	0,37	0,66/1,20	0,80/0,76	2,62	26,1	310
ВХБА-40,0	0,25	0,16	2,49/2,04	0,63/0,66	2,31	20,2	308
ВХБА-55,0	0,38	0,34	4,20/12,0	0,63/0,55	2,36	21,1	
ПБА	0,34	0,32	0,30/0,21	0,79/0,82	2,77	29,0	218

* В числителе — в ТГФ; в знаменателе — в циклогексаноне; все данные относятся к 298 К.

следуемом интервале прямолинейную зависимость. Графический материал был обработан методом наименьших квадратов [11] для определения констант K и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка (табл. 2).

ТГФ и циклогексанон являются термодинамически хорошими растворителями (табл. 2), при этом наблюдается асимптотическая зависимость a от содержания метилакрилата и бутилакрилата, проходящая через минимум (рис. 4).

Следует отметить, что для ВХМА и ВХБА расчеты по определению параметра заторможенности внутреннего вращения σ вокруг единичной связи $>C=C<$ и длины сегмента Куна A (табл. 2) свидетельствуют о том, что макромолекулы сополимеров являются гауссовыми клубками с сильным гидродинамическим взаимодействием, а введение в винилхлоридную цепь звеньев эфира акриловой кислоты увеличивает гибкость макроцепей сополимерных продуктов. Как следствие, наблюдается заметное снижение T_c при увеличении содержания метилакрилата или бутилакрилата в макромолекулах (табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1979. 271 с.
2. Ткаченко Г. В., Ступень Л. В., Кофман Л. П., Фролова Л. З. Ж. физ. химии, 1957, т. 31, № 12, с. 2676.
3. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Панчешникова Р. Б., Бердинская Л. С., Монаков Ю. Б., Григорьева В. П., Заводчикова Н. Н., Яновский Д. М. Пласт. массы, 1982, № 8, с. 8.
4. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
5. Цветков В. И., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
6. Flory P., Fox J. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 5, p. 1904.
7. Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, № 1, p. 137.
8. Williamson D. G., Svetanovic R. J. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 16, p. 4248.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
10. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 335 с.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.

Башкирский государственный университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
26.II.1983

Институт химии Башкирского филиала АН СССР

УДК 541.64:536.6:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ С МЕЗОГЕННЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ МЕТОДОМ ЛИНЕЙНОЙ ДИЛАТОМЕТРИИ

*Константинов И. И., Плотникова Е. П., Гребнева В. С.,
Древаль В. Е., Америк Ю. Б.*

Структурные изменения в термотропных жидкокристаллических полимерах под влиянием температуры и их связь со строением полимера привлекают внимание многих исследователей [1]. Весьма плодотворный путь изучения этих изменений заключается в применении большого числа различных методов исследования. Среди таких полимеров значительный интерес представляют гребнеобразные полимеры ряда поли-*n*-метакрилоил-