

**Результаты экспериментального и математического фракционирования
полиарилата Ф-2**

Фракция, №	V_{oc} , мл	ρ , г	$\bar{X}_{w\theta}(2)$	$V_\theta(2)$	$V(2)$	R	χ	$\bar{X}_n(2)$	$\bar{X}_w(2)$	\bar{X}_n/\bar{X}_w	E_2	E_3
1	455,0	0,0870	56,4	0,9	11,0	78,1	3,88	44,4	57,9	1,30	$6,25 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-2}$
2	12,5	0,0648	54,7	1,0	18,5	46,1	5,29	32,2	51,7	1,56	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$7,02 \cdot 10^{-2}$
3	20,0	0,1390	55,6	0,9	14,0	61,2	2,41	43,2	55,5	1,28	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$
4	35,0	0,2244	45,8	2,8	10,0	88,0	1,53	40,0	46,9	1,15	$9,90 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-3}$
5	42,5	0,1247	35,7	1,5	17,5	51,6	1,12	30,1	35,6	1,18	$2,07 \cdot 10^{-5}$	$4,42 \cdot 10^{-3}$
6	57,5	0,0944	27,5	1,1	15,5	60,8	5,06	26,8	31,1	1,16	$5,53 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$
7	80,0	0,0632	26,6	0,7	10,5	96,3	5,56	24,5	28,0	1,14	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$4,96 \cdot 10^{-2}$
8	135,0	0,0739	20,1	0,8	10,0	113,6	5,51	21,9	24,4	1,11	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-1}$
9	350,0	0,0687	12,5	0,8	15,5	94,8	6,10	17,7	19,5	1,10	$6,84 \cdot 10^{-4}$	$3,63 \cdot 10^{-1}$
10	-	0,0921	4,5	-	-	-	-	9,6	12,1	1,26	-	-

Примечание. Объем растворителя 415 мл, навеска исходного образца 1 г, $\bar{M}_n = 1,2 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w = 1,7 \cdot 10^4$.

Интересно отметить, что экспериментально найденные объемы второй фазы много меньше, чем при машинном моделировании. Отнести это только за счет недостижимости состояния равновесия в эксперименте нельзя. При машинном моделировании, когда общий объем раствора фракции равен $V_{oj} = V_{oj-1} + V_{ocj} - V_{sj-1}(2)$, расхождение между $\bar{X}_w(2)$ и $\bar{X}_{w\theta}(2)$ становилось выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tung L. H. J. Polymer Sci., 1962, v. 61, № 172, p. 449.
2. Koninsveld R., Staverman A. J. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 2, p. 367.
3. Kamide K., Ogawa T., Matsumoto M. Chem. High Polymers Japan, 1968, v. 25, № 3, p. 788.
4. Kamide K., Sugamiya K. Macromolec. Chem., 1970, v. 139, № 1, p. 197.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмейanova АН СССР

Поступила в редакцию
20.VII.1985

УДК 539.199:541.64

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИ-Н-ВИНИЛАМИДОВ В ВОДЕ И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ануфриева Е. В., Рамазанова М. Р., Лущик В. Б.,
Некрасова Т. Н., Шевелева Т. В., Карапутадзе Т. М.,
Кирш Ю. Э., Краковяк М. Г.

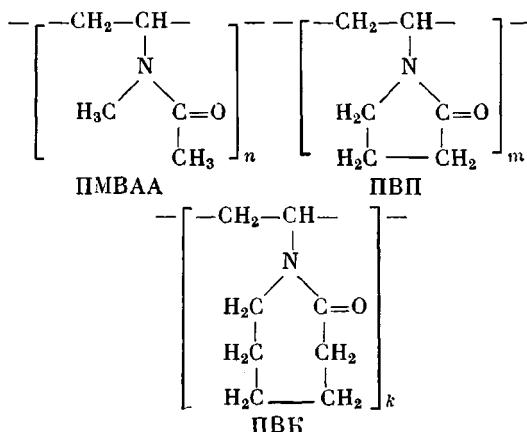
Поли-Н-вениламиды (поли-Н-венилпирролидон, поли-Н-венилкапролактам), сополимеры на основе N-венилпирролидона используют для решения широкого круга задач [1–3]. Интерес к этим полимерам обусловлен в значительной степени их способностью взаимодействовать с высоко- и низкомолекулярными соединениями.

Существенное значение в связывании низкомолекулярных соединений полимерными цепями имеет наличие в макромолекулах элементов внутримолекулярной структуры [4]. Формирование внутримолекулярной струк-

туры может зависеть от химического строения полимера, от природы растворителя и температуры. Настоящая работа посвящена изучению структуры макромолекул поли-*N*-виниламидов различного химического строения.

Известно, что изменение внутримолекулярных взаимодействий и внутримакромолекулярное структурообразование отчетливо проявляются в изменении внутримолекулярной вращательной подвижности полимерных цепей и в изменении наносекундных релаксационных процессов [5–7]. Для решения поставленной задачи исследовали внутримолекулярную подвижность поли-*N*-виниламидов в органических растворителях и в воде при изменении температуры раствора. Отметим, что динамика макромолекул в растворе представляет также и самостоятельный интерес. Динамические характеристики полимерных цепей могут, например, влиять на протекание полимераналогичных реакций [8, 9].

Исследовали поли-*N*-виниламиды, различающиеся содержанием неполярных метильных (или метиленовых) групп в звене полимера,— поли-*N*-метил-*N*-винилацетамид (ПМВА), поли-*N*-винилпирролидон (ПВП), поли-*N*-винилкапролактам (ПВК).



Изучение внутримолекулярной подвижности поли-*N*-виниламидов проводили с помощью метода поляризованной люминесценции, позволяющего исследовать полимеры в различных растворителях при низкой концентрации полимеров в растворе [5–7]. Для применения метода поляризованной люминесценции к исследуемым полимерам необходимо присоединить люминесцирующие группы (метки). Разработанные нами методы синтеза меченых поли-*N*-виниламидов, содержащих ~0,1 мол.% люминесцирующих меток 9-алкилантраценовой структуры, описаны в работе [10]. Времена релаксации τ_{v} , характеризующие внутримолекулярную подвижность полимера в растворе, определяли по известной формуле

$$\tau_w = [(1/P_0' + 1/3)3\tau_\Phi]/[1/P - 1/P_0'],$$

где P – измеряемая величина поляризации люминесценции исследуемого раствора меченого полимера; τ_ϕ – длительность свечения; $1/P_0'$ – параметр, характеризующий амплитуду движения метки. Для учета изменения значений τ_w , пропорциональных изменению вязкости растворителя η , значения τ_w для полимера в растворителях с разной вязкостью приведены к одному значению $\eta_{\text{пр}}$ с помощью соотношения $\tau_w^{\text{пр}} = \tau_w(\eta_{\text{пр}}/\eta)$ [5, 6].

Сопоставление данных, полученных для поли-*N*-виниламидов в воде и в органических растворителях (ДМФА, низшие спирты, МЭК, толуол, хлороформ) (таблица), показало, что внутримолекулярная подвижность каждого из исследованных поли-*N*-виниламидов в воде значительно заторможена по сравнению с его внутримолекулярной подвижностью в органических растворителях. Наибольшая заторможенность наблюдается в макромолекулах ПВК в воде. Увеличение внутримолекулярной заторможенности, т. е. уменьшение внутримолекулярной подвижности поли-*N*-виниламидов в воде, может быть обусловлено внутримолекулярными гидро-

фобными взаимодействиями неполярных метильных (метиленовых) групп. Для сопоставления вкладов гидрофобных взаимодействий в стабилизацию внутрицепочных контактов в макромолекулах поли-N-виниламидов разного химического строения изучена конформационная лабильность макромолекул этих полимеров в водно-органических растворителях при постепенном увеличении содержания органического компонента.

На рис. 1 представлены зависимости $\tau_w^{\text{пр}}$ для поли-N-виниламидов различного строения от состава смешанных растворителей вода — ДМФА, вода — метанол, вода — этанол. Обнаружено, что внутримолекулярная подвижность ПМВАА и ПВП увеличивается уже при незначительном со-

Времена релаксации $\tau_w^{\text{пр}}$, характеризующие внутримолекулярную подвижность макромолекул поли-N-виниламидов в различных растворителях

Полимер	$\tau_w^{\text{пр}}, \text{нс}$						
	вода	МЭК	этанол	метанол	хлороформ	толуол	ДМФА
ПМВАА	9,4	—	—	4,6	—	—	2,8
ПВП	9,4	6,3	—	4,6	—	5,6	2,8
ПВК	21	13	8,2	7,4	7,4	7,3	2,8

Примечание. $\tau_w^{\text{пр}}$ — значения τ_w , приведенные к одному значению вязкости растворителя, $\eta_{\text{пр}} = 0,38 \text{ СП}$.

держаний органического растворителя в воде. Напротив, в макромолекулах ПВК внутримолекулярная подвижность в водно-спиртовых растворах не изменяется до 30%-ного содержания спирта в смешанном растворителе и затем резко увеличивается (в интервале от 30 до 60%-ного содержания спирта времена релаксации уменьшаются от 21 до 6 нс). Наличие плато на зависимости $\tau_w^{\text{пр}}$ от состава смешанных растворителей вода — метанол, вода — этанол в случае ПВК и его отсутствие в случае ПМВАА и ПВП означает, что в макромолекулах ПВК в воде (в отличие от макромолекул ПМВАА и ПВП) имеются элементы внутренней структуры. Внутримакромолекулярная структура, обнаруживаемая в макромолекулах ПВК в водном растворе, при добавлении ДМФА разрушается более эффективно, чем при действии низших спиртов (рис. 1). Полученные данные свидетельствуют о том, что диполь-дипольные взаимодействия полярных амидных группировок наряду с гидрофобными взаимодействиями играют существенную роль в стабилизации такой структуры.

Наличие внутренней структуры в макромолекулах ПВК в воде и ее отсутствие в макромолекулах ПВП и ПМВАА приводят к различным изменениям значений $\tau_w^{\text{пр}}$ при нагревании водных растворов поли-N-виниламидов. Для ПВК в воде (даже в присутствии 24% ДМФА) в интервале 25–50° наблюдается постепенное увеличение $\tau_w^{\text{пр}}$ от 9 до 20 нс, за которым в интервале 50–60° следует кооперативный рост $\tau_w^{\text{пр}}$ от 20 до 38 нс. Значения $\tau_w^{\text{пр}}$ для ПВП и ПМВАА в исследованном температурном интервале изменяются незначительно (рис. 2).

Таким образом, анализ изменений внутримолекулярной подвижности макромолекул поли-N-виниламидов при изменении температуры водных растворов или состава водно-органических растворителей позволяет заключить, что в макромолекулах ПВК в воде в отличие от ПВП и ПМВАА формируются элементы внутренней структуры. Поэтому можно предположить, что макромолекулы ПВК будут связывать молекулы низкомолекулярных соединений в воде эффективнее, чем макромолекулы ПМВАА и ПВП. Для проверки этого предположения методом поляризованной люминесценции было изучено взаимодействие поли-N-виниламидов с модельным низко-

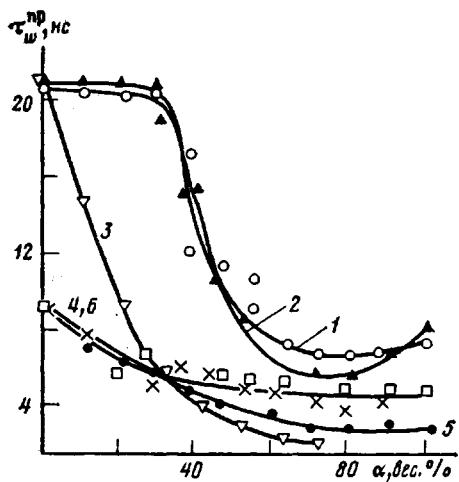


Рис. 1

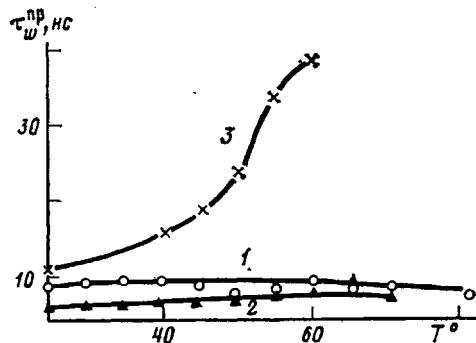


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени релаксации τ_w^{NP} ПВК (1–3), ПВП (4, 5) и ПМВАА (6) в смесях вода – метанол (1, 4, 6), вода – этанол (2) и вода – ДМФА (3, 5) от содержания α органического растворителя ($\eta_{\text{пп}}=0,38$ сП, 25°, концентрация полимера в растворе 0,05 вес. %)

Рис. 2. Влияние температуры на времена релаксации τ_w^{NP} ПВП в воде (1) и в смеси, содержащей 24 вес. % ДМФА (2), и ПВК в смеси, содержащей 24 вес. % ДМФА (3) ($\eta_{\text{пп}}=0,38$ сП, концентрация полимера в растворе 0,05 вес. %)

молекулярным люминесцирующим соединением – акридиновым оранжевым [4]. Исследования показали, что действительно, макромолекулы ПВК в воде связывают люминофор эффективнее, чем макромолекулы ПМВАА и ПВП. Так, при содержании полимера в растворе 0,2 вес. % и соотношении концентраций люминофора и звеньев полимера 1 : 3100 доля связанного люминофора с ПМВАА, ПВП и ПВК составляет 9, 29 и 54% соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lorenz D. H. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology/Ed. by Mark H. F., Gaylord N. G. N. Y.: Intersci. Publ., 1971, v. 14, p. 239.
2. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
3. Кирш Ю. Э., Соколова Л. В. Хим.-фарм. журн., 1983, т. 17, № 6, с. 711.
4. Anufrieva E. V., Birstein T. M., Nekrasova T. N., Ptytsyn O. B., Sheveleva T. V. J. Polymer Sci. C, 1968, № 16, p. 3519.
5. Ануфриева Е. В. В кн.: Современные физические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982, с. 77.
6. Anufrieva E. V., Gotlib Y. Y. Advances Polymer Sci., 1981, v. 40, p. 1.
7. Anufrieva E. V. Pure and Appl. Chem., 1982, v. 54, № 2, p. 533.
8. Anufrieva E., Krakovyak M. In: Physical Optics of Dynamic Phenomena and Processes in Macromolecular Systems/Ed. by B. Sedlaček. Berlin – N. Y.: Walter de Gruyter, 1985, p. 251.
9. Krakovyak M. Г., Ануфриева Е. В., Луцник В. Б., Громова Р. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 131.
10. Рамазанова М. Р., Krakovyak M. Г., Ануфриева Е. В. Узб. хим. журн., 1985, № 3, с. 35.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5.VIII.1985