

© 1990 г. З. С. Нуркеева, В. А. Касаинин, Е. М. Ивлева,
Г. Б. Дауренбекова, Р. Е. Легкунец, В. Б. Сигитов,
Е. Е. Ергожин

СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ВОДРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ

Методами малоуглового светорассеяния и вискозиметрии исследованы свойства растворов полимеров моновиниловых эфиров этилен- и диэтиленгликоля в воде, этиловом спирте и диметилформамиде. Определены молекулярные и конформационные характеристики (D , A_2 , $(\bar{R}^2)^{1/2}$, K_6 , σ), получены уравнения Марка – Куна – Хаувиника, имеющие вид для полимоновинилового эфира этиленгликоля $[\eta] = 8,8 \cdot 10^{-4} M^{0.52}$ (вода), $4,4 \cdot 10^{-4} M^{0.58}$ (ДМФА), $10,1 \cdot 10^{-4} M^{0.50}$ (этанол), $10,8 \cdot 10^{-3} M^{0.51}$ (0,1 н. NaCl в воде); для полимоновинилового эфира диэтиленгликоля $[\eta] = 8,9 \cdot 10^{-4} M^{0.46}$ (вода), $5,7 \cdot 10^{-4} M^{0.43}$ (0,1 н. NaCl в воде), $13,0 \cdot 10^{-3} M^{0.38}$ (этанол). Из полученных данных следует, что исследованные полимеры являются гибкоцепочечными, причем с ростом длины бокового заместителя гибкость цепи снижается, а также появляется разветвленная структура макромолекул.

В работах [1, 2] сообщалось о получении новых типов водорастворимых полимеров на основе виниловых эфиров гликолов и аминоспиртов и некоторых свойствах их растворов. Цель настоящей работы – изучение молекулярных и конформационных свойств водорастворимых полимеров виниловых эфиров этилен- и диэтиленгликоля методами светорассеяния и вискозиметрии.

Очистка исходных мономеров и синтез полимеров методом радиационной полимеризации описаны в работе [1]. Препартивное фракционирование полимеров проводили методом дробного осаждения. Поливиниловый эфир этиленгликоля (ПВЭЭГ) с $[\eta] = 0,39$ дл/г (вода, 25°) фракционировали из метанольных растворов смесью ацетон – этилацетат (1 : 1), поливиниловый эфир диэтиленгликоля (ПВЭДЭГ) с $[\eta] = 0,36$ дл/г (вода, 25°) – ацетоном из водных растворов полимера при 25°. Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелоде при 25°.

Для определения молекулярной массы M_w , второго вириального коэффициента A_2 и радиуса инерции $(\bar{R}^2)^{1/2}$, использовали малоугловой лазерный фотометр светорассеяния КМХ-6 (фирма «Хроматикс», США). Измерения проводились при длине волны $\lambda = 633$ нм и при $\theta = 6^\circ$ в водном растворе 0,1 н. NaCl для четырех концентраций полимера в растворителе. Растворитель и растворы фракций полимеров перед измерением предварительно фильтровали через фильтры «Миллипор» (США) с диаметром пор 0,22 мкм. Инкременты показателя преломления dn/dC , определенные на лазерном дифференциальном рефрактометре КМХ-16 (США) в 0,1 н. NaCl, составили 0,1480 и 0,1518 для ПВЭЭГ и ПВЭДЭГ соответственно.

Найденные в работе значения \bar{M}_w , $[\eta]$, A_2 , $(\bar{R}^2)^{1/2}$ для ПВЭЭГ и ПВЭДЭГ приведены в табл. 1 и 2. Из логарифмических зависимостей характеристической вязкости растворов полимеров в различных растворителях от молекулярной массы получены соотношения Марка – Куна – Хаувиника. Константы этих уравнений даны в табл. 3. Во всех случаях зависимости в координатах $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_w$ имеют линейный характер. Показатели степени a в уравнениях, полученных для ПВЭЭГ в воде, ДМФА, 0,1 н. NaCl в воде превышают величину 0,5, характерную для «непротекаемых» клубков в θ -растворителях, что связано, по-видимому, с отклонением от идеальности растворов благодаря наличию объемных эффектов [3], этанол для ПВЭЭГ по своим свойствам близок к θ -растворителю.

Таблица 1

Характеристики фракций ПВЭЭГ в различных растворителях

$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$	[η] · 10, м³/кг			
		0,1 н. NaCl в воде	вода	ДМФА	этанол
371,1	3,71	0,71	0,65	0,67	0,49
212,2	3,84	0,60	0,53	0,61	0,43
158,2	6,62	0,53	0,47	0,48	0,38
107,4	6,54	0,42	0,38	0,44	0,30
62,2	8,47	0,35	0,32	0,31	0,24
54,8	7,03	0,31	0,26	—	—
43,1	8,55	0,23	0,21	0,22	0,17
20,7	5,80	0,17	0,15	0,13	0,13

Таблица 2

Гидродинамические и молекулярные характеристики фракций ПВЭДЭГ в различных растворителях

$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$	$D \cdot 10^3$	$(\bar{R}^2)^{1/2}$	[η] · 10, м³/кг		
				вода	этанол	0,1 н. NaCl в воде
1436,6	-1,875	4,85	442,0	0,70	0,67	0,76
1151,4	0,708	6,07	353,7	0,65	0,54	0,66
756,6	1,582	6,91	310,8	0,53	0,48	0,48
440,3	1,831	9,24	232,3	0,46	0,40	0,41
225,8	3,140	14,07	152,5	0,36	0,33	0,35
175,0	3,464	20,99	102,2	0,29	0,27	0,30
60,0	6,331	31,62	67,8	0,19	0,19	0,19

Таблица 3

Конформационные характеристики макромолекул ПВЭЭГ и ПВЭДЭГ

Полимер	Растворитель	$K_2 \cdot 10^4$	α	$K_0 \cdot 10^4$	$A, \text{ \AA}$	σ
ПВЭЭГ	Вода	8,8	0,52	11,0	18,9	2,23
	ДМФА	4,4	0,58	9,0	16,5	2,09
	Этанол	10,1	0,50	9,0	16,5	2,09
	0,1 н. NaCl в воде	10,8	0,51	12,0	20,0	2,30
ПВЭДЭГ	Вода	8,9	0,40	8,1	23	2,44
	Этанол	13,0	0,36	7,9	22	2,41
	0,1 н. NaCl в воде	5,7	0,43	7,9	22	2,41

Значения экспоненты α в уравнениях, полученных для ПВЭДЭГ, во всех растворителях ниже 0,5. Причина уменьшения наклона зависимости $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_w$ может быть обусловлена наличием в макромолекулах длинных боковых заместителей, увеличивающих плотность полимерных клубков или разветвлений в соответствии с теорией Флори. Кроме того, не исключена компактизация макромолекул ПВЭДЭГ в данных растворителях за счет внутримолекулярных водородных связей, возникающих между гидроксильными группами и атомами кислорода в пределах одной цепи.

Полученные в работе значения A_2 свидетельствуют об отклонении исследованных растворов от идеальности. Зависимость A_2 от \bar{M}_w в логарифмической форме для 0,1 н. NaCl в воде описывается уравнениями $A_2 = 3,08 \cdot 10^{-3} M^{-0,15}$ (ПВЭЭГ), $A_2 = 1,04 \cdot 10^{-3} M^{-0,09}$ (ПВЭДЭГ). Величина

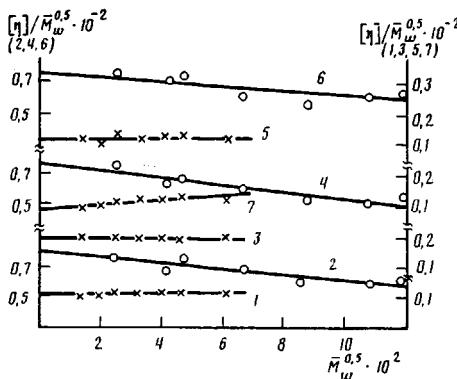


Рис. 1.

Рис. 1. Зависимость $[\eta]/\bar{M}^{-0.5}$ от $\bar{M}^{-0.5}$ для ПВЭЭГ (1, 3, 5, 7) и ПВЭДЭГ (2, 4, 6) в воде (1, 2), этаноле (3, 4), 0,1 н. водном растворе NaCl (5, 6) и в ДМФА (7)

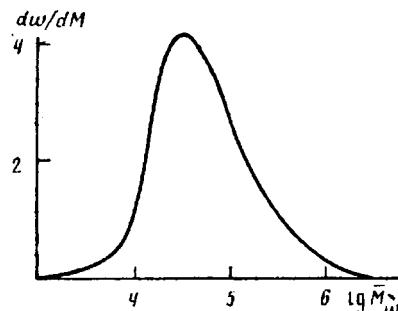


Рис. 2. Дифференциальная кривая ММР для ПВЭЭГ

экспоненты находится в соответствии с данными, полученными для гибкоцепных полимеров в хороших растворителях [4], и согласуются с теорией [5], предсказывающей ее предельное значение, равное 0,2 для больших молекулярных масс полимеров в хороших растворителях.

Оценку термодинамической гибкости макромолекул ПВЭЭГ и ПВЭДЭГ проводили по методу Штокмайера – Фиксмана, учитываяшему наличие объемных эффектов [6]. На рис. 1 представлена экстраполяция $[\eta]/\bar{M}^{0.5}$ к $\bar{M}^{0.5}=0$ согласно уравнению

$$[\eta]/\bar{M}^{0.5}=K_0+0.51\Phi_0B\bar{M}^{0.5},$$

позволяющая определить характер невозмущенных размеров K_0 . Следует отметить линейный характер зависимостей $[\eta]/\bar{M}^{0.5}-\bar{M}^{0.5}$ в исследованной области молекулярных масс полимеров. Отрицательный наклон этих зависимостей для ПВЭДЭГ в отличие от ПВЭЭГ также указывает на появление разветвленности в макромолекулах ПВЭДЭГ, связанной с большой длиной бокового заместителя.

Полученные величины K_0 использованы для расчета значений сегмента Куна A и стерического фактора σ (табл. 3). Величины сегмента Куна A характерны для полимеров с гибкими макромолекулами. Для стерического фактора σ получены значения, лежащие в пределах 2,09–2,44, что свидетельствует о термодинамической гибкости макромолекул полимеров. На идентичное поведение ПВЭЭГ в растворах ДМФА и этанола указывают равные значения величин A и σ . Следует отметить, что поведение ПВЭДЭГ в этаноле аналогично его поведению в 0,1 н. водном растворе NaCl. Рост длины бокового заместителя при переходе от ПВЭЭГ к ПВЭДЭГ ведет к увеличению стерических препятствий при внутреннем вращении мономерных звеньев и, таким образом, способствует снижению термодинамической гибкости полимерной цепи.

На рис. 2 приведена дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения для ПВЭЭГ, имеющая унимодальный вид. Показатель полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n составляет 3,5, что соответствует наиболее характерным значениям \bar{M}_w/\bar{M}_n для винильных полимеров, полученных с высокой степенью превращения [7].

На основании полученных данных можно сделать заключение о том, что исследованные полимеры являются гибкоцепными, причем с ростом длины бокового заместителя у ПВЭДЭГ гибкость цепи снижается, а также появляется разветвленная структура макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нуркеева З. С., Шайхутдинов Е. М., Сеитов А. З., Сайкиева С. Х. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 932.
2. Нуркеева З. С., Легкунец Р. Е., Дауренбекова Г. Б., Ергожин Е. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 649.
3. Рафиков С. Р., Байдос Б. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию полимеров. М., 1978. С. 328.
4. Appelt B., Meyerhoff G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 657.
5. Yamakawa H. Theory of Polymer Solution. N. Y., 1971. P. 168.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 719.
7. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. 1. М., 1983. С. 384.

Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
08.08.89

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. П. Н. Гапоник, О. А. Иващенко, Т. Б. Ковалева,
З. А. Карапетян, Г. Г. Асатрян, А. Г. Кригер, Э. В. Фрончек,
Б. Р. Смирнов

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОМ

Квантово-химический расчет изомеров 1-метил- и 2-метил-5-винилтетразолов показывает значительные различия их электронной структуры. В частности, первый изомер имеет дипольный момент 5,61, второй – 1,87 Д. Соответственно эти мономеры существенно отличаются по реакционной способности к радикальной полимеризации и по теплоте полимеризации (69 и 89 кДж/моль). Обнаружены аномалии при сополимеризации, обусловленные склонностью первого мономера к ассоциации.

Ранее было установлено, что изомерные мономеры 1-метил- и 2-метил-5-винилтетразол (1-МВТ и 2-МВТ), несмотря на близость структур, полимеризуются с существенными кинетическими различиями [1–3]. С целью выяснения причин этих различий в данной работе был выполнен квантово-химический расчет молекул мономеров и получены дополнительные данные об их реакционной способности в опытах по сополимеризации.

Мономеры синтезировали по методике [4], чистили хроматографированием раствора в хлороформе через колонку с активированным углем, силикагелем L 40/100 и окисью алюминия, затем перегоняли в вакууме. 1-МВТ, использованный в получении сополимеров для спектральных измерений, дважды перегоняли в вакууме. Физико-химические параметры изомеров приведены в работе [3], $n_D^{20}=1,5058\pm 0,0006$ (1-МВТ) и $n_L^{20}=-1,4853\pm 0,0005$ (2-МВТ). Растворитель ДМФА чистили по методике [5].

Для спектральных исследований образцы получали сополимеризацией 2 моль/л изомеров в 10,4 моль/л ДМФА в атмосфере аргона при 338 К, концентрация инициатора ДАК составляла $1,24 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Степень конверсии не превышала 13 %. Полученные сополимеры осаждали изо-пропанолом, экстрагировали эфиром и сушили в вакууме при 333 К до постоянного веса. Состав сополимеров определяли с помощью спектроскопии ПМР по интегральным интенсивностям сигналов от метильных групп при 3,64 (1-МВТ) и 4,17 м.д. (2-МВТ). Спектры снимали на приборе «Jeol-100» в дейтеросульфоксиде при 393 К в присутствии гексаме-