УДК 541(24+64):539.199

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМОМ

© 1993 г. Э. У. Уринов, Л. Ю. Жамолова, Ф. Т. Абдуллаев, А. А. Холмуминов, М. А. Аскаров

Институт химии и физики полимеров Академии наук Узбекистана
700128 Ташкент, ул. А. Кодыри, 7-б

Поступила в редакцию 16.11.92 г.

Определены гидродинамические характеристики сополимеров – винилкапролактама и акрилонитрила разного состава в ДМФА и установлена связь этих параметров с ММ сополимеров. На основе теорий Штокмайера–Фиксмана и Кови–Байуотера с учетом влияния эффекта исключенного объема проведена оценка равновесной жесткости макромолекул сополимера. Размер сегмента Куна $A = 35 \times 10^{-10}$ м, что в 1.5 раза превышает аналогичный параметр гомополимеров поли-N-винилкапролактама и полиакрилонитрила. Изучены зависимости двойного лучепреломления растворов от градиента скорости G продольного гидродинамического поля и показано, что $G > 4000$ с$^{-1}$ макромолекулы сополимера можно перевести в практически полностью развернутое состояние.

Сополимеризация акрилонитрила (**АН**) с N-винилкапролактамом (**ВК**) является удобным способом получения легкоокрашиваемых и гидрофильных волокон [1]. В настоящей работе методами седиментации, поступательной диффузии, вискозиметрии и двойного лучепреломления исследованы свойства разбавленных растворов фракций сополимера АН и ВК в ДМФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры ВК : АН с исходным соотношением мономеров 0.25 : 0.75 и 0.5 : 0.5 синтезировали в массе при 40°С в присутствии пероксида бензоила [2]. Фракционирование проводили методом дробного осаждения водой из смеси ДМФА : ацетон состава 1 : 1. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа с использованием теоретически рассчитанной зависимости суммарного содержания азота от соотношения мономеров. Таким образом, было установлено, что в случае соотношения исходных компонентов 0.25 : 0.75 в сополимере в среднем содержится 42 мол. % ВК и 58 мол. % АН; при эквимолярном соотношении мономеров состав сополимера близок к 1 : 1. Для гомо- и сополимеров парциальные удельные объемы $\bar{v}$, полученные пикнометрически, и инкременты показателя преломления dn/dc, рассчитанные по расплыванию диффузионной кривой, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения удельного парциального объема $\bar{v}$ и инкремента показателя преломления dn/dc для ПВК, ПАН и сополимера ВК–АН в ДМФА

Полимер	Содержание ВК, мол. %	$\bar{v}$, м^3/кг	dn/dc, м^3/кг
ПВК	–	0.0588	0.0560
ПАН	–	0.0661	0.0830
ВК–АН	42	0.0640	0.0078
	50	0.0615	0.0076

Характеристическую вязкость [η] фракций в ДМФА измеряли в вискозиметре Уббелоде. Седиментационные исследования проводили на ультрацентрифуге МОМ-3180 (Венгрия) при скорости вращения ротора 42000 об/мин. Коэффициенты диффузии D определяли на поляризационном диффузометре Цветкова В.Н. при концентрациях растворов 0.005 - 0.008 кг/м^3 и принимали за константу диффузии D_0. Коэффициенты седиментации S фракций проявляли концентрационную зависимость, учет которой вели по соотношению $S^{-1} = S_0^{-1}(1 + K_S C)$ [3]. Значения констант седиментации S_0 и концентрационного параметра K_S представлены в табл. 2. Здесь также приведены значения ММ фракций, рассчитанные по данным S_0 и D_0 по уравнению Сведберга $\bar{M}_{SD} = (S_0/D_0)RT/(1 - \bar{v}\rho_0)$. Известно, что отношение $K_S/[\eta] = \gamma$ для гибкоцепных полимеров в хороших растворителях имеет значение 1.7 [4]. Как видно из табл. 2, среднее значение γ для фракций сополимеров ВК–АН действительно колеблется около 1.7. Все измерения проводились при 25°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные седиментационного анализа позволяют рассчитать полидисперсность фракций сополимера. По расплыванию седиментационной границы методом площадей и максимальных ординат рассчитаны дисперсия седиментационной границы $\bar{\Delta}^2$ при различных концентрациях растворов. На рис. 1 в качестве примера приведена зависимость $\bar{\Delta}^2$ от времени для первого образца (табл. 2). Видно, что концентрация существенно влияет на величину $\bar{\Delta}^2$. Влияние концентрации на дисперсию учитывали по методу [3]. Рассчитанные таким образом значения $\bar{M}_z/\bar{M}_w$ приведены в табл. 2.

На рис. 2 в билогарифмических координатах представлены зависимости $[\eta]$, S_0 и D_0 от $\bar{M}_{SD}$. Коэффициенты соответствующих уравнений $[\eta] = K_\eta M^a$, $S_0 = K_S M^{1-b}$, $D_0 = K_D M^{-b}$, рассчитанные по методу наименьших квадратов, представлены в табл. 3. Там же для сравнения приведены литературные данные для ПАН и ПВК [5 - 9].

При исследовании гидродинамических свойств сополимера акрилонитрила с винилацетатом (**ВА**) как в бинарных, так и в однокомпонентных растворителях, для показателя a были получены

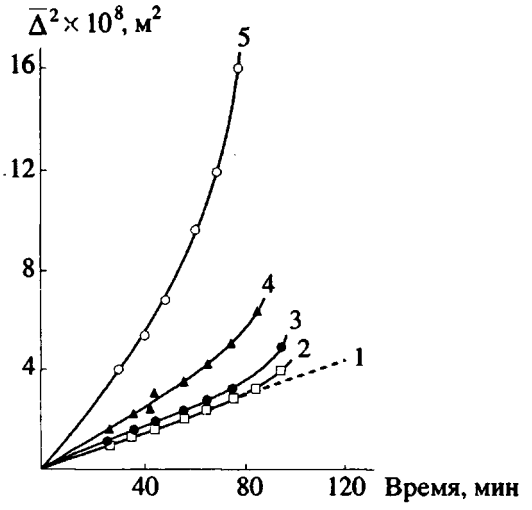

Рис. 1. *Изменение дисперсии седиментационной границы $\bar{\Delta}^2$ от времени в растворах различной концентрации для фракций ВК : АН = 0.42 : : 0.58. 1 – $\bar{\Delta}^2 = 2Dt_0$; 2 – $c = 0.025$; 3 – $c = 0.019$; 4 – $c = 0.013$ кг/м^3; 5 – $c \to 0$.*

завышенные (больше единицы) значения [9], что авторы работы [9] объясняют наличием блочной структуры этого сополимера. Значения показате-

Таблица 2. Гидродинамические и молекулярно-массовые характеристики фракций сополимера ВК : АН в ДМФА

$\bar{M}_{SD} \times 10^{-5}$	$S_0 \times 10^{13}$, с	$D_0 \times 10^{11}$, м^2/с	$[\eta] \times 10$, м^3/кг	$A \times 10^{17}$, Дж/град моль$^{1/3}$	$K_S \times 10$, м^3/кг	$\gamma = \frac{K_S}{[\eta]}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$	dn/dc, м^3/кг	K_X
Средний состав фракций 0.42 : 0.58									
3.12	6.00	1.20	2.85	3.59	5.20	1.82	1.2	0.076	0.29
2.48	5.76	1.45	2.78	3.93	4.38	1.39	1.3	0.077	0.33
2.27	5.45	1.50	2.58	3.90	3.95	1.53	–	0.078	0.32
1.70	4.63	1.70	2.06	3.70	2.54	1.51	1.2	0.079	0.28
1.36	4.48	2.05	1.85	3.89	2.91	2.04	–	0.075	0.29
1.06	4.00	2.35	1.50	3.96	2.86	1.86	–	0.077	0.27
0.35	2.37	4.23	0.74	3.88	–	–	–	0.077	0.27
Средний состав фракций 0.5 : 0.5									
2.52	6.00	1.41	2.22	3.31	3.24	1.46	–	0.076	0.20
1.91	5.02	1.55	1.95	3.46	4.02	2.10	–	0.075	0.28
1.57	4.98	1.87	1.43	3.53	2.79	1.70	1.3	0.079	0.25
1.30	4.40	2.00	1.28	3.41	2.87	2.20	1.3	0.069	0.26
0.80	3.52	2.60	1.07	3.56	1.76	1.66	1.3	0.078	0.31
0.60	3.13	3.10	0.74	3.30	1.24	1.68	–	0.075	0.23
0.51	3.00	3.47	0.65	3.20	1.20	2.20	–	0.074	0.32
0.28	2.30	4.75	0.45	3.40	–	–	–	0.065	0.34
0.24	2.15	5.25	0.40	3.47	–	–	–	0.076	0.31
0.16	1.83	6.60	–	–	–	–	–	0.076	–

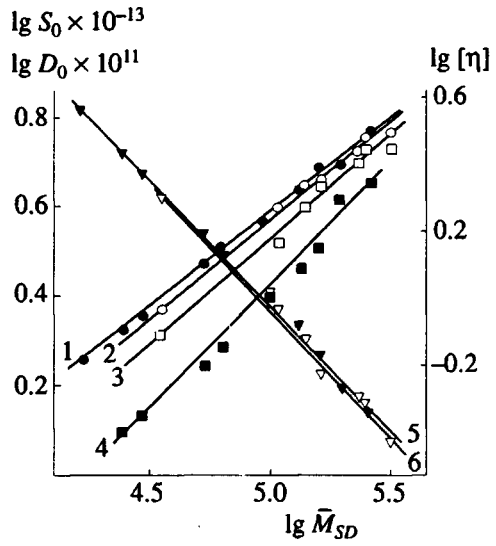

Рис. 2. *Логарифмические зависимости S_0 (1, 2), [η] (3, 4) и D_0 (5, 6) от ММ фракций сополимера ВК : АН = 0.42 : 0.58 (светлые точки) и 0.50 : : 0.50 (темные).*

лей степени a и b исследованных сополимеров ВК : АН имеют значения, характерные для гибкоцепных полимеров в хороших растворителях (табл. 3). Для линейных полимергомологов имеет место следующее соотношение $b = \frac{1}{3}(a+1)$. Как видно из табл. 3, значения a и $b_{\text{расчет}}$ практически совпадают, поэтому наблюдаемые различия в значениях a и b обусловлены не погрешностью определения этих величин, а связаны с влиянием состава сополимера на гидродинамическое поведение макромолекул сополимера ВК : АН. Об этом свидетельствуют также данные табл. 1, где приведены значения $\bar{v}$ и dn/dc для сополимеров разного состава и гомополимеров ПВК [10] и ПАН [11] в ДМФА.

Значения показателей степени в уравнениях Марка–Куна–Хаувинка и гидродинамического инварианта $A_0 = D_0\eta_0(M[\eta])^{1/3}/T$ [4], а также значения констант Хаггинса 0.2 - 0.3 (табл. 2), характерные для гибкоцепных полимеров в хороших растворителях, позволяют применять известные теории [12, 13] для определения невозмущенных размеров сополимеров ВК : АН. На рис. 3 выполнены построения, согласно уравнениям

$$[\eta]/M^{1/2} = \Phi_0\left(\frac{\lambda A}{M_0}\right)^{3/2} + 0.51\Phi_0 BM^{1/2}, \quad (1)$$

$$M^{1/2}/S = P\frac{\eta_0 N_A}{1-\bar{v}\rho_0}\left[\left(\frac{\lambda A}{M_0}\right)^{1/2} + 0.2\left(\frac{\lambda A}{M_0}\right)BM^{1/2}\right]. \quad (2)$$

Здесь $\Phi_0 = 2.84 \times 10^{23}$ моль$^{-1}$; $P = 5.11$; $\lambda = 2.5 \times 10^{-10}$ м – длина мономерного звена; B – термодинамический параметр; M_0 – масса мономерного звена, для сополимеров рассчитана согласно их составу с учетом $M_0^{\text{ВК}} = 139$ и $M_0^{\text{ПАН}} = 53$. Результаты вычислений приведены в табл. 4.

Данные табл. 4 показывают, что длина сегмента Куна сополимеров ВК : АН в 1.5 раза превы-

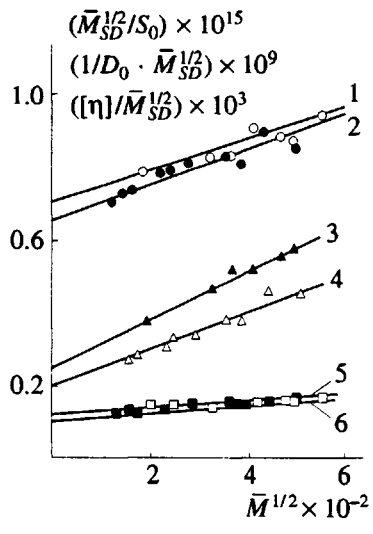

Рис. 3. *Зависимости величин $\bar{M}_{SD}^{1/2}/S_0$ (1, 2), $[\eta]/\bar{M}_{SD}^{1/2}$ (3, 4) и $1/D_0\bar{M}_{SD}^{1/2}$ (5, 6) от $\bar{M}_{SD}^{1/2}$ для фракций сополимера – ВК : АН разного состава.*

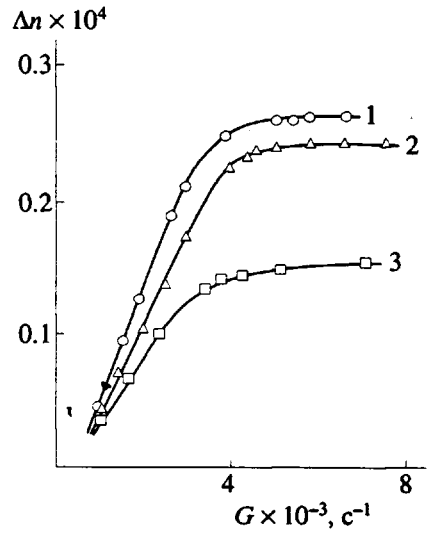

Рис. 4. *Изменение двойного лучепреломления Δn от градиента скорости G продольного гидродинамического поля. 1, 2 – сополимер ВК : АН = = 0.5 : 0.5 (1) и 0.42 : 0.58 (2). 3 – ПАН.*

шает длину сегмента гомополимеров. Такое изменение равновесной жесткости цепи связано, по-видимому, со взаимодействием нитрильных групп акрилонитрила с карбонильной группой лактамного цикла ВК. Как видно из рис. 3, разброс экспериментальных точек не позволяет дать однозначного ответа о характере зависимости невозмущенных размеров молекул от состава сополимера ВК : АН.

Различие в значениях гидродинамических параметров ПАН и сополимеров ВК : АН различного состава в какой-то мере должно отражаться и при измерениях эффектов двойного лучепреломления (ДЛП) в продольном гидродинамическом поле [14].

Измерение эффекта ДЛП проводили, используя методику Франка–Келлера [14, 15] для генерирования продольного гидродинамического поля в зазоре двух соосных капилляров, с диаметром капилляра 3×10^{-4} м, и зазором между ними 6×10^{-4} м. Величину ДЛП Δn для сополимеров ВК : АН разного состава, но с одинаковыми ММ ($\overline{M}_{SD} = 2.5 \times 10^5$) и ПАН ($\overline{M}_\eta = 4.5 \times 10^5$) определяли в ДМФА с помощью оптической приставки с системой двух скрещенных поляроидов. Для увеличения вязкости в растворы в качестве "загустителя" добавляли низкомолекулярный ПАН ($\overline{M}_\eta = 4.0 \times 10^4$) в количестве 6×10^{-3} кг на 10^{-4} м^3 раствора. Дополнительными экспериментами показано, что "загуститель" не вносит заметного вклада в ДЛП раствора. Концентрацию растворов подбирали из условия $[\eta]\,c = 0.6$ [16], чтобы обеспечить неперекрываемость макромолекулярных клубков.

На рис. 4 приведены зависимости Δn от градиента скорости G продольного гидродинамического поля. Видно, что в продольном поле макромолекулы можно перевести в практически полностью развернутое состояние (при $G \geq 4000$ с$^{-1}$). Область перехода в развернутое состояние смещена в сторону меньших градиентов скорости от ПАН к сополимерам; с увеличением содержания в сополимере переход идет в сравнительно узкой области градиентов.

Известно [17], что критические условия перехода гибкоцепных макромолекул в развернутое, близкое к продольному, состояние в гидродинамическом поле зависит от ММ образцов, термодинамического качества растворителя, а также от числа сегментов в цепи. Если учесть близость значений молекулярной массы ПАН и сополимеров, наблюдаемое различие в зависимостях $\Delta n = f(G)$ можно связать с изменением термодинамической гибкости цепей при переходе от гомополимеров к сополимерам ВК : АН.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что сополимеризация ВК : АН сопровождается увеличением равновесной жесткости цепи по сравнению с гомополимерами ПАН и ПВК. Это, по-видимому, связано с взаимодействием боковых функциональных групп мономеров в сополимере.

Таблица 3. Параметры уравнения $[\eta] = K_\eta M^a$, $S_0 = K_S M^{1-b}$ и $D_0 = K_D M^{-b}$ сополимеров ВК : АН в ДМФА

Полимер	Содержание звеньев – ВК в сополимере, мол. %	$K_\eta \times 10^5$, м^3/кг	$K_S \times 10^{15}$, с	$K_D \times 10^5$, м^2/с	a	$-b$	$-b_{\text{расчет}}$
ВК–АН	42	4.68	2.63	1.64	0.67	0.56	0.556
	50	2.44	2.86	1.62	0.73	0.58	0.576
ПАН	–	3.00	–	–	0.76	–	–
		1.66	–	–	0.81	–	–
		2.33	–	–	0.75	–	–
		–	–	2.19	–	0.58	–
ПВК	–	3.98	–	–	0.56	–	–

Таблица 4. Невозмущенные размеры молекул сополимеров ВК : АН, ПВК и ПАН

Полимер	Содержание ВК в сополимере, мол. %	$A \times 10^{-10}$, м			$A_{\text{ср}} \times 10^{-10}$, м	Литература
		по $[\eta]$	по S_0	по D_0		
ВК–АН	50	30	35	38	34	Настоящая работа
	42	31	36	39	35	То же
ПВК	–	–	–	–	24	[8]
ПАН	–	–	–	–	25	[9]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кудрявцев Г.И., Рассолова Э.А., Романова Т.А., Жаркова М.А., Васильева-Соколова Е.А.* // Хим. волокна. 1966. № 3. С. 12.
2. *Аскаров М.А., Исмаилов И.И., Тамбовцева Т.В., Садриддинов Б.Б.* // Синтез, свойства и применение полимеров на основе N-виниллактамов. Ташкент: Фан, 1990. С. 179.
3. *Лавренко П.Н., Горбунов А.А., Уринов Э.У.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 244.
4. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 378.

5. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. С. 536.
6. *Bishops I.* // J. Polym. Sci. 1954. No. 17. P. 81.
7. *Cleland R., Stokmayer W.* // J. Polym. Sci. 1955. No. 17. P. 473.
8. *Косимов А.С., Киргизбоева М.Ю., Уринов Э.У., Ашуров Н.Р., Рашидова С.Ш.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5. С. 356.
9. *Никитина Н.П., Некрасов И.К., Гладковский Ю.В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1364.
10. *Уринов Э.У., Киргизбаева М.Ю., Косимов А.С., Рашидова С.Ш.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 607.
11. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1. С. 375.
12. *Stokmayer W., Fixman M.* // J. Polym. Sci. 1963. No. 1. P. 137.
13. *Cowie J.M., Bywater S.* // J. Polym. 1985. V. 6. No. 4. P. 197.
14. *Brestkin Yu.V., Sadikov I.S., Agranova S.A., Baranov V.G., Frenkel S.* // Polym. Bull. 1986. V. 15. P. 147.
15. *Frank F.G., Keller A., Mackley M.* // Polymer. 1971. V. 12. No. 12. P. 464.
16. *Холмуминов А.А., Амрибахшев Д.Х., Меленевская Е.Ю., Бресткин Ю.В., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 725.
17. *Brestkin Yu.V.* // Acta Polymerica. 1987. V. 38. No. 8. P. 470.

Molecular Mass and Conformational Characteristics of Copolymers of Acrylonitrile with N-Vinylcaprolactam

E. U. Urinov, L. Yu. Zhamolova, F. T. Abdullaev, A. A. Holmuminov, and M. A. Askarov

Institute of Polymer Chemistry and Physics, Uzbekistan Academy of Sciences, Ul. Gogolya 74, Tashkent, 700061 Uzbekistan

Abstract – The hydrodynamic characteristics of vinylcaprolactam (m-dash)-acrylonitrile copolymer solutions in DMFA were studied at various compositions of the copolymer. The relation between these characteristics and the molecular mass of the copolymer was established. The equilibrium stiffness of the copolymer molecules was estimated in terms of Stokmayer–Fixman and Kovi–Bywater theories with account of the excluded volume. The length of the Kuhn's segment was found to be $A = 35 \times 10^{-10}$ m, this value being 1.5 times larger than similar values for homopolymers poly(N-vinylcaprolactam) and poly(acrylonitrile). The dependence of birefringence in copolymer solutions upon the velocity gradient G of a longitudinal hydrodynamic field was studied. It was found that at $G > 4000$ sec^{-1}, nearly complete extension of macromolecules of the copolymer can be achieved.