

УДК 541.64:532.77

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ

© 1996 г. В. Н. Кижняев, О. П. Горковенко, А. И. Смирнов

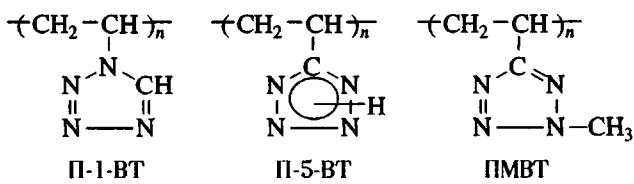
Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 15.12.95 г.

Методами светорассеяния и вискозиметрии изучены некоторые свойства растворов поливинилтетразолов в водно-солевых средах. Фазовое состояние системы полимер–вода–роданид аммония зависит от строения мономерного звена и ММ поливинилтетразола, концентрации соли и температуры. Строение мономерного звена полимера определяет существование в тройной системе ВКТР или НКТР. В зависимости от концентрации соли водные растворы роданида аммония по отношению к поливинилтетразолам могут быть термодинамически плохими, хорошими и θ-растворителями. Найденные конформационные характеристики полимеров свидетельствуют о высокой термодинамической гибкости их макромолекулярных цепей в водно-солевой среде. Растворение поливинилтетразолов в водных растворах роданида аммония сопровождается значительным экзоэффектом.

Случай растворения водонерастворимых полимеров в водных растворах электролитов хорошо известны [1] и используются в технологии переработки полимеров, в частности ПАН [2]. В работе [3] был отмечен факт растворимости тетразолсодержащих полимеров различного строения в концентрированных водных растворах ряда низкомолекулярных солей. Было установлено, что универсальными растворителями для поливинилтетразолов (наряду с ранее известным растворителем ДМФА) являются водные растворы роданидов натрия и аммония. Появление новых растворяющих систем, расширяющих возможности практического применения этих относительно труднорастворимых полимеров, потребовало более детального изучения свойств водно-солевых растворов поливинилтетразолов.

В связи с этим цель настоящей работы – исследование растворимости, гидродинамических характеристик поли-1-винилтетразола (П-1-ВТ), поли-5-винилтетразола (П-5-ВТ) и поли-2-метил-5-винилтетразола (ПМВТ).



в водных растворах роданида аммония (РДА), а также оценка конформационных параметров макромолекулярных цепей в водно-солевых средах и ДМФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

П-1-ВТ, П-5-ВТ и ПМВТ синтезировали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров по методикам [4, 5]. Исходные полимеры фракционировали дробным осаждением диэтиловым эфиром соответственно из 2% и 4%-ных растворов П-1-ВТ и П-5-ВТ в ДМФА и изо-пропиловым спиртом и 2%-ного раствора ПМВТ в хлороформе при 298 К. Фракции полимеров очищали переосаждением и сушили в вакууме до постоянной массы.

ММ полимеров определяли методом малоуглового светорассеяния с помощью лазерного фотометра ФСР при длине волны падающего света 6336 Å. Инкременты показателей преломления dn/dc для П-1-ВТ, ПМВТ в ДМФА и П-5-ВТ в 0.1 M NaOH + 0.1 M NaCl в воде, измеренные на дифференциальном рефрактометре КМХ-16 при той же длине волны, составили 0.097, 0.062 и 0.132 соответственно. Вязкость растворов определяли на вискозиметре Уббелоде. Результаты измерения светорассеяния и вискозиметрии растворов поливинилтетразолов могут быть аппроксимированы следующими соотношениями:

$$\text{П-1-ВТ } [\eta] = 2.28 \times 10^{-3} M_w^{0.48} \text{ (ДМФА)}$$

$$[\eta] = 1.34 \times 10^{-3} M_w^{0.50} \text{ (7.5 M раствор РДА)} \quad (1)$$

$$\text{П-5-ВТ } [\eta] = 1.47 \times 10^{-3} M_w^{0.51} \\ \text{ (ДМФА + 0.25 M NaBr)}$$

$$[\eta] = 1.54 \times 10^{-5} M_w^{0.80} \text{ (5 M раствор РДА)} \quad (2)$$

$$\text{ПМВТ } [\eta] = 7.86 \times 10^{-5} M_w^{0.68} \text{ (ДМФА)}$$

$$[\eta] = 1.83 \times 10^{-4} M_w^{0.64} \text{ (2 M раствор РДА)} \quad (3)$$

Таблица 1. Минимальные концентрации РДА в воде c_{\min} , необходимые для растворения поливинилтетразолов и теплоты растворения ΔH в растворе РДА при 333 К

Полимер	$M_w \times 10^3$	c_{\min} РДА, моль/л при		ΔH , Дж/г
		293 К	333 К	
П-1-ВТ	53	3.5	3.9	74 (7.5 М)
	105	3.2	3.4	—
	236	2.9	3.3	—
	706	2.9	3.2	91
	5210	—	—	138
П-5-ВТ	230	—	0.8	142 (7 М)
	776	—	0.6	202
ПМВТ	500	0.74	—	85 (2 М)
	1709	0.68	—	99
	5410	0.64	—	106

Значения критических температур растворения получали методом точек помутнения, нагревая и охлаждая ампулы с растворами полимеров разной концентрации. Тепловые эффекты растворения полимеров в водно-солевых растворах измеряли с помощью дифференциального микрокалориметра ДАК-1-1-А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Водные растворы РДА при определенных концентрациях растворяют все изученные поливинилтетразолы. Минимальная концентрация солевого раствора, проявляющего растворяющее действие, зависит от природы мономерного звена и ММ полимера (табл. 1).

Для растворения П-1-ВТ требуется наибольшая среди изученных полимеров концентрация низкомолекулярного электролита в водном растворе. Однако несмотря на способность растворять П-1-ВТ, 3–5 М растворы РДА в воде являются термодинамически плохими растворителями. Об этом свидетельствуют найденные для фракций полимера с различной ММ высокие значения констант Хаггинса k' , лежащие в пределах

0.75–1.67. В этом интервале концентраций РДА характеристическая вязкость $[\eta]$ растворов полимеров практически не меняется, имеет низкие значения и не зависит от температуры (рис. 1). В 3–5 М водных растворах РДА не существует линейной корреляции между $\lg[\eta]$ и $\lg M_w$ полимера. Резкое возрастание $[\eta]$ не наблюдается в растворах с концентрацией РДА более 5 моль/л, и начинает проявляться тенденция некоторого уменьшения вязкости с ростом температуры.

В водных растворах П-1-ВТ концентрацией РДА 7.5 моль/л значения k' лежат в интервале 0.29–0.66, типичном для гибкоцепных полимеров в хороших и θ -растворителях, и наблюдается линейная зависимость между $\lg[\eta]$ и $\lg M_w$. По своему термодинамическому качеству такой водно-солевой раствор для П-1-ВТ является θ -растворителем (значение α в выражении (1) равно 0.5). С использованием уравнения Штокмайера–Фиксмана [6] были определены невозмущенные конформационные характеристики макромолекул П-1-ВТ в 7.5 М водном растворе РДА: длина сегмента Куна A , число звеньев в сегменте S , параметр заторможенности внутреннего вращения цепи σ (табл. 2). Сравнение их с характеристиками, полученными в ДМФА (θ -растворитель), указывает на некоторое возрастание термодинамической гибкости полимерной цепи в водно-солевом растворе. Возможно, пониженное сродство П-1-ВТ к воде [7] в полной мере не компенсируется добавлением низкомолекулярной соли и приводит к большей компактизации макромолекулярного клубка в растворе РДА по сравнению с ДМФА.

Растворение П-5-ВТ в водно-солевом растворе по сравнению с П-1-ВТ требует значительно меньшего содержания низкомолекулярного электролита (табл. 2). Для растворов П-5-ВТ с концентрациями РДА, близкими к минимальной растворяющей ($0.8 < c < 1.5$ моль/л), наблюдается существование ВКТР: 321 К для П-5-ВТ с $M_w = 2.3 \times 10^5$ и 325 К для фракции с $M_w = 7.8 \times 10^5$. И, как следствие, вязкость растворов П-5-ВТ в водно-солевой среде с повышением температуры возрастает (рис. 1, кривые 3–6). При концентрации РДА

Таблица 2. Конформационные характеристики поливинилтетразолов

Полимер	Растворитель	$k_\theta \times 10^4$	$(\bar{h}^2/M)^{1/2}, \text{ \AA}$	$A, \text{ \AA}$	S	σ
П-1-ВТ	ДМФА	20.3	0.91	31.8	12.7	2.9
	7.5 М раствор РДА в воде	14.2	0.80	24.6	9.8	2.5
П-5-ВТ	ДМФА	16.0	0.84	27.0	11.0	2.7
	5 М раствор РДА в воде	7.1	0.64	18.0	7.2	2.1
ПМВТ	ДМФА	7.0	0.64	18.0	7.2	2.2
	2 М раствор РДА в воде	7.5	0.65	18.6	7.4	2.2

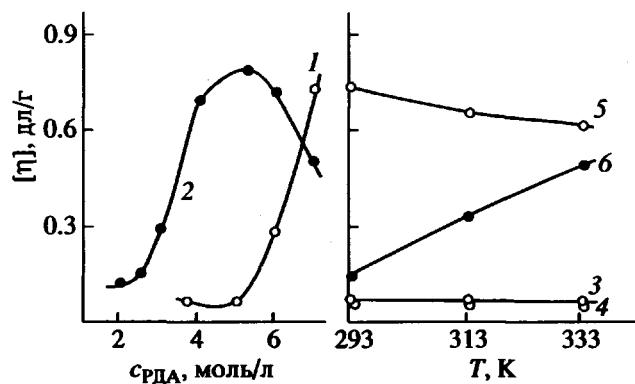


Рис. 1. Влияние концентрации РДА (1, 2) и температуры (3–6) на характеристическую вязкость растворов П-1-ВТ (1, 3, 4, 5) и П-5-ВТ (2, 6) в 3.75 (3), 5 (4), 7.5 (5) и 2, 6 М РДА в воде (6).

в воде выше 2 моль/л растворы П-5-ВТ не обладают ВКТР.

Зависимость $[\eta]$ растворов П-5-ВТ от концентрации РДА носит экстремальный характер с максимумом при содержании в воде низкомолекулярного электролита 5 моль/л (рис. 1, кривая 2). Значение $\alpha = 0.8$ в уравнении (2), найденное из линейной зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$, указывает на то, что водный раствор с данной концентрацией РДА является хорошим растворителем для П-5-ВТ. Тем не менее обращает на себя внимание факт уменьшения $[\eta]$ и размеров полимерного клубка П-5-ВТ в водном растворе РДА по сравнению с аналогичными параметрами в 0.25 М растворе NaBr в ДМФА (θ -растворитель для П-5-ВТ). Возможно, высокая ионная сила раствора, обусловленная добавлением РДА, способствует разрушению системы водородных и ионных связей, характерных для П-5-ВТ [8]. Это приводит к повышению термодинамической гибкости макромолекулярных цепей: параметр σ для П-5-ВТ в водном растворе РДА, равный 2.1, соответствует равновесной гибкости полимеров винилового ряда. Следовательно, в солевом растворе полимерный клубок П-5-ВТ может принимать более свернутое состояние, что приводит к уменьшению вязкости по сравнению с растворами в органическом растворителе. Присутствие РДА в водном растворе полностью подавляет эффект полиэлектролитного набухания макромолекулярных клубков П-5-ВТ при их ионизации (рис. 2).

Введение в тетразольный цикл мономерного звена метильной группы значительно улучшает растворимость полимера. ПМВТ растворим в органических растворителях как донорной, так и акцепторной природы [7]. Значительно расширяется круг низкомолекулярных солей, водные растворы которых являются растворителями для ПМВТ [3]. Концентрация РДА, необходимая для

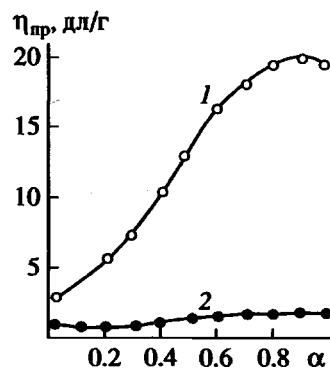


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости П-5-ВТ от степени ионизации в воде (1) и 5 М водном растворе РДА (2) при 293 К.

растворения ПМВТ, в водно-солевом растворе ниже, чем для других изученных полимеров (табл. 2). Растворы ПМВТ в воде в присутствии РДА характеризуются существованием НКТР, значение которой возрастает с увеличением концентрации низкомолекулярной добавки (рис. 3). С повышением ММ полимера НКТР незначительно снижается. Как и следовало ожидать, для систем полимер-растворитель, характеризующихся наличием НКТР, $[\eta]$ ПМВТ в водно-солевых средах снижается с ростом температуры. Изменение вязкости тем сильнее, чем больше концентрация низкомолекулярной добавки: для фракции ПМВТ с $M = 5 \times 10^5$ $[\eta]$ в 2 М водном растворе РДА при 293 и 333 К составляет соответственно 0.82 и 0.41 м³/кг, а в 7 М растворе РДА – 0.33 и 0.07 м³/кг.

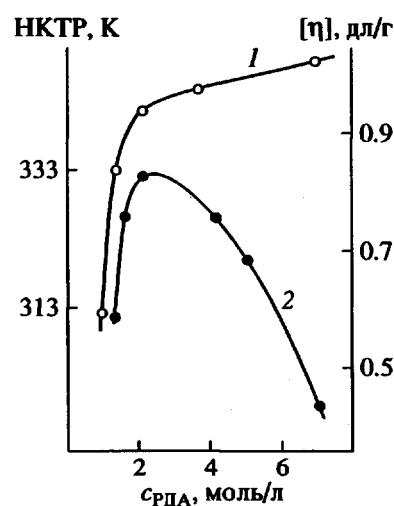


Рис. 3. Зависимости НКТР (1) и характеристической вязкости (2) водных растворов ПМВТ от концентрации РДА.

Зависимость $[\eta]$ растворов ПМВТ в водно-солевых средах от концентрации электролита носит экстремальный характер (рис. 3). Добавление солей в водный раствор ПМВТ выше концентрации, обеспечивающей максимальное набухание макромолекулярного клубка, вероятно, приводит к усилению гидрофобных взаимодействий в полимере. Это сопровождается скручиванием макромолекулы, уменьшением размеров клубка и падением вязкости раствора. 2 М водный раствор РДА является термодинамически хорошим растворителем для ПМВТ, о чем свидетельствует найденное значение $\alpha = 0.64$ в уравнении (3). По своему качеству раствор РДА приближается к ДМФА. Конформационные параметры ПМВТ в 2 М растворе РДА (табл. 3) совпадают с таковыми для ПМВТ в ДМФА и указывают на достаточно высокую термодинамическую гибкость макромолекулярных цепей данного полимера.

Ранее [7] было показано, что растворение поливинилтетразолов в органических сильнодонорных растворителях сопровождается значительным экзоэффектом и низким – в сильноакцепторных. Относительно невысокое тепловыделение характерно для взаимодействия поливинилтетразолов с водными растворами РДА при температурах, лежащих соответственно ниже ВКТР и выше НКТР. Для взаимодействия П-5-ВТ с 1 М водным раствором РДА при 333 К (ниже ВКТР) тепловой эффект составил 54 Дж/г полимера, а в тех же условиях для ПМВТ (выше НКТР) – 17 Дж/г. Когда происходит растворение полимера, наблюдается значительное выделение тепла. Тепловые эффекты растворения поливинилтетразолов в водно-солевых смесях соизмеримы с таковыми при растворении в ДМФА [7]. Следует отметить рост величины экзоэффекта растворения полимеров с увеличением их ММ. Это согласуется с фактом уменьшения плотности упаковки стеклообразных полимеров при повышении ММ и, как следствие, увеличением экзотермического эффекта растворения [9].

Таким образом, установлено, что фазовое состояние системы полимер–вода–низкомолекулярный электролит зависит от строения мономерного звена и ММ поливинилтетразола, концентрации соли и температуры. Гидрофильтогидрофобный баланс мономерного звена определяет существование у тройной системы ВКТР или НКТР. Установлено, что водные растворы РДА при определенных концентрациях низкомолекулярной соли являются термодинамически хорошими растворителями для поли-С-винилтетразолов (П-5-ВТ и ПМВТ) и θ -растворителем по отношению к поли-Н-винилтетразолу (П-Т-ВТ). Найденные конформационные характеристики полимеров в водных растворах РДА и ДМФА свидетельствуют о большей термодинамической гибкости макромолекулярных цепей в водных растворах электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. С. 78.
2. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2.
3. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Корень А.О., Андреева Т.Н. // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33. № 11. С. 1014.
4. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Иванова Н.А., Ратовский Г.В., Бузилова С.Р., Гареев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2490.
5. Ермакова В.Д., Кригер А.Г., Конкина Л.Н., Осинов С.А., Горшков А.В., Фрончек Э.В., Энтемелис С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 44.
6. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1. С. 61.
7. Кижняев В.Н., Астахов М.Б., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 104.
8. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Анненков В.В., Верещагин Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 420.
9. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.

The Properties of Polyvinyltetrazole Solutions in Aqueous Saline Media

V. N. Kizhnyaev, O. P. Gorkovenko, and A. I. Smirnov

*Irkutsk State University,
ul. K. Marks 1, Irkutsk, 664003 Russia*

Abstract—Polyvinyltetrazole solutions in aqueous saline media were studied by light scattering and viscometry. The phase state of the system comprising the polymer, water, and ammonium rhodanide is controlled by the structure of monomer unit and the molecular mass of polyvinyltetrazole, the concentration of solution, and its temperature. The structure of monomer unit of the polymer also controls whether a USCT or an LCST exists in the ternary system studied. Depending on the concentration of salt, aqueous solutions of ammonium rhodanide can be thermodynamically poor, thermodynamically good, or θ -solvents for polyvinyltetrazoles. Conformational characteristics of the polymers suggest that their macromolecular chains show high thermodynamic flexibility in aqueous saline media. The dissolution of polyvinyltetrazoles in aqueous solutions of ammonium rhodanide is a markedly exothermic process.