

УДК 541(64+24)+532(73+57)

ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2001 г. Р. В. Егоян, А. В. Даниелян

Ереванский государственный университет
375049 Ереван, ул. Алекса Манукяна, 1

Поступила в редакцию 01.02.2000 г.

Принята в печать 06.06.2000 г.

Изучено гидродинамическое поведение поливинилацетата в ряде органических растворителей и их смесей с водой. В зависимости от термодинамического качества растворителя происходит изменение конформации полимера, что отражается на кинетических закономерностях полимеризации винилацетата. Приведены примеры регулирования кинетики полимеризации и молекулярных параметров полимера путем изменения природы и состава растворителя. В частности, наличие воды в диоксане увеличивает скорость полимеризации винилацетата и средневязкостную ММ поливинилацетата соответственно в 1.4 и 1.8 раза.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих работах по полимеризации винилацетата (ВА) в водно-метанольных средах было установлено влияние воды на скорость реакции и на макромолекулярные параметры полимера [1, 2]. Ускоряющее действие воды и ее влияние на молекулярные параметры ПВА было объяснено ухудшением термодинамического качества растворителя, приводящим к конформационным изменениям в полимере и затруднению квадратичного обрыва цепи [2].

Более детальное изучение гидродинамического поведения и молекулярных параметров ПВА в некоторых органических растворителях и водно-органических смесях может дать дополнительную информацию о состоянии макромолекул и макrorадикалов в этих средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику полимеризации ВА изучали описанным ранее дилатометрическим методом [1]. Скорость инициирования определяли методом ингибирования иминоксильным радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксилом.

Образцы ПВА, используемые при изучении вязкости и молекулярных параметров получали полимеризацией ВА, инициированной ДАК при $[VA] = 6.5\text{--}6.8$ моль/л, $[ДАК] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, в водно-метанольной среде при $[H_2O] = 7.4$ моль/л, в закрытых ампулах при 328 К. Из раствора в ацетоне полимер осаждали водой и высушивали до постоянной массы. Вязкость растворов ПВА измеряли в капиллярном вискозиметре Убелоде в концентрационном интервале 0.2–0.8 г/дл, при 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения дополнительной информации о влиянии воды проводилась полимеризация ВА в растворителях, являющихся акцепторами водородной связи, конкурирующих в этом отношении с водой и разрушающих структуру воды благодаря изменению гидрофильно-гидрофобного баланса системы.

В качестве таких растворителей нами были выбраны ТГФ и диоксан. При этом была исследована кинетика полимеризации ВА как в этих растворителях, так и их смесях с водой.

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации ВА в разных средах ($[VA] = 6.69$ моль/л, $[ДАК] = 10^{-2}$ моль/л)

Среда	$[H_2O]$, моль/л	$w_{\text{пол}} \times 10^4$, моль/л с	k_p/k_0	$A_{\text{эф}}^* \times 10^{-11}$	$M_\eta \times 10^{-4}$
ТГФ	—	2.28	—	—	3.40
ТГФ + вода	8.17	2.71	—	—	5.20
Диоксан	—	2.36	0.27	5.75	7.64
Диоксан + вода	6.7	3.22	0.37	25.11	13.78

*Предэкспоненциальный множитель.

Ускоряющее действие воды наиболее детально изучено в присутствии диоксана. Были определены кинетические константы и зависимость скорости реакции от температуры. Оказалось, что при практически постоянном значении эффективной энергии активации 96.2 кДж/моль предэкспоненциальный множитель (энтропийный фактор) увеличивается почти в 4.5 раза благодаря присутствию воды (табл. 1).

Была определена скорость инициирования в диоксане, которая независимо от присутствия воды оказалась равной 3.42×10^{-8} моль/л с при 323 К. С учетом этой величины и скорости полимеризации ВА в диоксане и в смесях диоксан–вода было рассчитано значение $k_p/k_0^{1/2}$. Эти значения приведены в табл. 1, где содержатся также данные о скорости полимеризации ВА при 323 К и средневязкостных молекулярных массах ПВА, полученного в разных средах. Характеристическая вязкость $[\eta]$ образца ПВА в водно-органических средах уменьшается в ~1.5–1.7 раза по сравнению с тем же параметром в отсутствие воды. Эти значения приведены в табл. 2.

В указанных выше растворителях вязкость измеряли в зависимости от концентрации образцов ПВА. Результаты проведенных исследований показали, что во всех исследуемых растворителях зависимость $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$ прямолинейна, и экстраполяцией этих прямых можно определить характеристические вязкости $[\eta]$ ПВА, значения которых приведены в табл. 3.

Поскольку вода, будучи осадителем для ПВА, сильно влияет на конформацию макромолекул [2, 3], изучалось влияние воды на гидродинамическое поведение ПВА в бинарных смесях диоксана и ацетона в гомогенных условиях. Зависимость

Таблица 2. Значения характеристической вязкости для одного и того же образца ПВА, определенной в разных средах

Растворитель	$[H_2O]$, моль/л	$[\eta]$, дл/г
CH ₃ OH	—	0.52
CH ₃ OH + H ₂ O	21	0.35
Диоксан	—	0.71
Диоксан + H ₂ O	15	0.43
ТГФ	—	0.77
ТГФ + H ₂ O	15	0.45

Таблица 3. Гидродинамические и молекулярные параметры одного образца ПВА в водно-органических растворителях

Объемная доля воды ф	$[\eta]$, дл/г	α	$(\bar{h}^2)^{1/2}$, Å
0	0.66/0.7	1.27/1.16	416.0/385.6
0.05	0.83/—	1.37/—	484.0/—
0.10	0.74/0.65	1.325/1.13	449.0/367.0
0.15	0.62/—	1.25/—	400/—
0.20	0.55/0.63	1.20/1.12	368.7/360.6
0.265	0.32/—	—/—	256.5/—
0.30	—/0.505	—/1.04	—/310.7
0.325	—/0.45	—/—	—/287.0

Примечание. В числителе – в диоксане, в знаменателе – в метаноле.

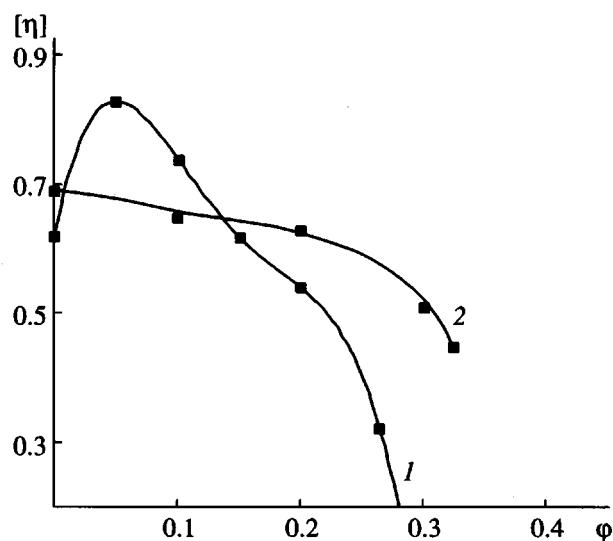


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости ПВА от объемной доли воды в диоксане (1) и в ацетоне (2).

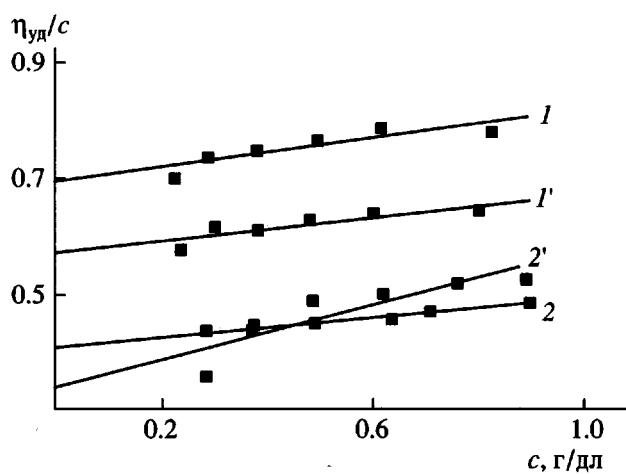


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости ПВА от его концентрации в ДМФА (1), в смеси ДМФА : вода = 9 : 1 (1'), в этаноле (2) и в смеси этанол : вода = 9 : 1 (по объему) (2'), $T = 298$ К.

характеристической вязкости ПВА от объемной доли воды ϕ приведены на рис. 1. Эта зависимость в случае диоксана имеет экстремальный характер (рис. 1, кривая 1), проходя через максимум при объемной доле воды 0.05 ($[\eta] = 0.83$). В дальнейшем $[\eta]$ монотонно уменьшается до минимального значения 0.32 при $\phi = 0.265$ ($[H_2O] = 15$ моль/л), которой соответствует порогу осаждения полимера. Наличие максимума на кривой зависимости

$[\eta]$ и средних радиусов инерции полимерных клубков $(\bar{R}^2)^{1/2}$ от объемной доли воды $\phi = 0.15$ мы наблюдали также в бинарной смеси метанол–вода [2]. Прохождение значений $[\eta]$ через максимум, по-видимому, связано с увеличением межмолекулярного взаимодействия ПВА со средой вследствие избирательной сорбции полимером одного из компонентов смешанного растворителя, в данном случае воды при низких концентрациях последней. При высоких концентрациях воды, выступающей в роли осадителя, макромолекулярный клубок компактируется, уменьшаются его размеры и коэффициент избирательной сорбции меняет знак [4], что приводит к резкому уменьшению $[\eta]$. Характерно, что в случае диоксана, по сравнению с метанолом, максимум кривой смещается в сторону более низких концентраций воды в смеси.

В бинарной системе ацетон–вода наблюдается монотонное уменьшение $[\eta]$ с ростом объемной доли воды (рис. 1, кривая 2), что свидетельствует о том, что вода действует в данном случае лишь как осадитель ПВА; при этом происходит уменьшение размеров клубков полимера.

Размеры макромолекул ПВА были оценены по среднеквадратичным расстояниям между концами цепи $(\bar{h}^2)^{1/2}$ по уравнению Флори–Фокса [5]

$$[\eta]_\theta = \frac{\Phi(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M_\eta},$$

где для θ -условий $\Phi = 2.84 \times 10^{21}$, а для $[\eta]_\theta$ взято наименьшее значение $[\eta]$ полимера, которое соответствует порогу осаждения в бинарных смесях диоксан–вода и ацетон–вода.

С целью расчета размеров клубков в неидеальных растворах были определены коэффициенты набухания α по формуле $\alpha = (\eta/\eta_\theta)^{1/3}$. Эти значения приведены в табл. 1.

Для образца ПВА средневязкостная ММ была рассчитана по зависимости $[\eta] = 1.88 \times 10^4 M_\eta^{0.69}$ в ацетоне при 298 К [6].

Гидродинамические и молекулярные параметры ПВА в водно-диоксановых и водно-ацетоновых смесях приведены в табл. 3.

Изменение коэффициента набухания в водно-диоксановых смесях свидетельствует о наличии селективного взаимодействия между высокомолекулярными компонентами раствора, и о том, что макромолекула проходит через ряд конформационных состояний в зависимости от состава бинарного растворителя. Как и следовало ожидать, размеры макромолекул в обоих растворителях (до порога осаждения) уменьшаются в 1.5–1.7 раза (табл. 3).

Подобные эффекты в присутствии воды наблюдались также при исследовании вязкости растворов ПВА в ДМФА и в этаноле (рис. 2). Из зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$ видно, что наличие в этих растворителях воды в концентрации 5.55 моль/л приводит к уменьшению $[\eta]$ в ~1.2 раза. При этом увеличиваются угловые коэффициенты прямых 1' и 2', что соответствует изменению константы Хаггинса k' , которая максимальна ($k' = 2$) в смеси этанол–вода, являющейся плохим растворителем для ПВА.

Представилось также интересным исследование термодинамического сродства некоторых органических растворителей к ПВА. Для этого были измерены вязкости одного и того же образца ПВА в ацетоне, диоксане, ДМФА, этилацетате, этаноле и толуоле. Из зависимостей $\eta_{уд}/c = f(c)$ были определены $[\eta]$ в указанных растворителях, приведенных в табл. 4, где содержатся также данные по коэффициентам набухания α и значениям констант Хаггинса k' , рассчитанным из зависимости $\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c + \dots$

Из полученных результатов можно заключить, что термодинамическое качество растворителя в ряду изученных растворителей ухудшается слева направо, т.е. толуол является для ПВА худшим растворителем ($[\eta] = 0.31$), а минимальному значению $[\eta]$ соответствует максимальное значение k' .

В практических целях при полимеризации ВА в водно-метанольных смесях при различных степенях конверсии (до полной конверсии мономера в полимер) были определены степени разветвления по двум параметрам: по количеству мономерных звеньев ВА в макромолекуле ПВА между двумя узлами ветвления и по среднему количеству ветвей на одну макромолекулу. Полученные

Таблица 4. Вискозиметрические данные и термодинамические параметры одного и того же образца ПВА в разных средах ($T = 298$ К)

Растворитель	$[\eta]$, дл/г	α	k'
ДМФА	0.72	1.32	0.14
Ацетон	0.69	1.305	0.38
Диоксан	0.66	1.29	0.41
Этилацетат	0.61	1.246	0.425
Этанол	0.41	1.10	0.49
Толуол	0.31	–	0.70

результаты показали, что степень разветвленности (вне зависимости от степени конверсии) в водно-метанольной среде 1.7–2 раза ниже по сравнению с ПВА, полученным в метаноле в отсутствие воды [7].

Эти данные свидетельствуют о том, что путем изменения термодинамического качества растворителя или смеси растворителей можно не только регулировать кинетические и молекулярные параметры ПВА, но также влиять на степень его разветвленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бейлерян Н.М., Егоян Р.В., Мармарян Г.А. // Арм. хим. журн. 1973. Т. 26. С. 422.
2. Егоян Р.В., Григорян В.В., Симонян Л.Х. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 8.
3. Егоян Р.В. Дис. ... д-ра хим. наук. Ереван: Ин-т органической химии Национальной академии наук Армении, 1998.
4. Zivnu A., Pouchy J., Sole K. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1973. V. 32. P. 2753.
5. Flory P.J. Principles of the Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
6. Chinai S.N., Scherer P.C., Levi D.A. // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. P. 117.
7. Хорозян А.Г., Егоян Р.В., Даниелян В.А., Сафарян Г.Э., Бэйлерян Н.М. // Арм. хим. журн. 1991. Т. 44. С. 570.

Hydrodynamic Behavior and Molecular Characteristics of Poly(vinyl acetate) in Some Organic and Aqueous–Organic Solvents

R. V. Egoyan and A. V. Danielyan

*Yerevan State University,
ul. A. Manukyan 1, Yerevan, 375049 Armenia*

Abstract—The hydrodynamic behavior of poly(vinyl acetate) in a number of organic solvents and their mixtures with water was studied. The thermodynamic quality of a solvent affects the conformation of the polymer, as demonstrated by the kinetics of vinyl acetate polymerization. It was shown that the kinetics of polymerization and molecular parameters of the polymer may be changed by varying the nature and composition of a solvent. For example, the presence of water in dioxane increases the rate of vinyl acetate polymerization and the viscosity-average molecular mass of poly(vinyl acetate) by 1.4 and 1.8 times, respectively.