

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 12, с. 2091–2094

УДК 541.64:532.51

ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

© 2004 г. Р. В. Егоян, А. В. Даниелян

Ереванский государственный университет
375025 Ереван, ул. Алекса Манукяна, 1

Поступила в редакцию 13.01.2004 г.

Принята в печать 07.07.2004 г.

Исследованы гидродинамические свойства гомо- и сополимеров акриламида и винилацетата в воде, ДМСО и их смесях. Показано, что применение перекрестно-селективных растворителей и их смесей разного состава позволяет варьировать гидродинамические характеристики и конформации макромолекул в растворе.

Влияние растворителя на радикальные процессы формирования макромолекул не сводится только к эффектам химического характера. Часто не менее определяющими, даже основными, являются чисто физические причины, такие как конформационное состояние растущих макрорадикалов, зависящее от термодинамического "качества" растворителя, ассоциация растущих цепей, селективные взаимодействия между низко- и высокомолекулярными компонентами реакционной среды, гидрофильно-гидрофобные взаимодействия и т.д. Физические факторы в основном влияют на стерическую обстановку в области реакционных центров.

Исследование растворов полимеров часто необходимо не только для определения макромолекулярных параметров продуктов полимеризации, но и для выяснения физического состояния реакционной среды при формировании макромолекул. При этом особенно ценным является изучение полимерных растворов "мертвых" макромолекул, моделирующих по составу и условиям исследуемые реакционные системы.

E-mail: aradan@freenet.am (Даниелян Ара Вачеевич).

Особый интерес представляют дифильные полимеры, в состав которых входят как гидрофильные, так и гидрофобные сегменты. На основе акриламидов получены различные ионогенные и неионогенные сополимеры [1]. Применение смешанных растворителей, компоненты которых проявляют селективность к сомономерам, предоставляет широкие возможности для варьирования гидродинамических и коллагативных свойств растворов таких сополимеров.

В настоящей работе получены гомо- и сополимеры акриламида и винилацетата (ВА) и исследованы их гидродинамические характеристики в воде, ДМСО и смесях вода–ДМСО. Указанные индивидуальные растворители были выбраны из тех соображений, что они являются перекрестно-селективными по отношению к сомономерам [2] и служат компонентами среды для проведения синтеза рассматриваемых полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные образцы полиакриламида (ПАА), ПВА и сополимеров акриламид–ВА получали радикальной полимеризацией, инициированной персульфатом калия ($[K_2S_2O_8] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л). Ре-

Таблица 1. Характерные полосы поглощения для гомо- и сополимеров акриламида и ВА

Полимер	Частота, см ⁻¹			
	ν_{NH_2}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	δ_{CH_3}
ПАА	3360–3200	1670–1615	—	—
ПВА	—	1720–1740	1240–1250	1373
Акриламид–ВА*	3358–3200	1667; 1724	1250; 1270	1376

* Мольная доля ВА в исходной смеси мономеров равна 0.7.

Таблица 2. Характеристические вязкости ПАА, ПВА и сополимера акриламид–ВА, полученных при разных объемных долях воды $\phi_{\text{в}}$

Полимер	Значения $[\eta]^*$ (дл/г) при различных $\phi_{\text{в}}$			
	0.1	0.125	0.2	0.33
ПАА	1.3	0.07	0.87	0.77
ПВА	—	0.74	0.89	0.93
Акриламид–ВА**	—	1.35	1.42	1.09

* В ДМСО. ** $N_{\text{VA}} = 0.5$.

Таблица 3. Характеристические вязкости ПАА, ПВА и сополимеров разного состава, полученных в смеси ДМСО–вода с $\phi_{\text{в}} = 0.2$

N_{VA}	[η], дл/г		k'	
	вода	ДМСО	вода	ДМСО
0 (ПАА)	1.59	0.81	0.4	0.67
0.3	1.42	0.95	—	—
0.4	1.21	1.19	—	—
0.5	1.30	1.20	—	0.70
0.7	1.15	1.34	0.5	0.35
0.8	1.65	1.65	0.8	0.34
1 (ПВА)	1.0*	0.90	—	0.33

* В ацетоне.

акцию проводили в смесях ДМСО–вода в закрытых ампулах при 323 К. Сополимеры осаждали этанолом и высушивали до постоянной массы. Из 1.5–2%-ных растворов полученных полимеров готовили пленки, для которых снимали ИК-спектры. Измерения проводили на спектрометрах "Specord IR-75" и "Nicolet/Nexus" в области 4000–400 см⁻¹.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ гомо- и сополимеров измеряли стандартным методом в ка-

пиллярном вискозиметре типа Уббелоде в концентрационном интервале 0.1–0.5 г/дл при 303 К.

Гомо- и сополимеризацию мономеров проводили при нескольких составах бинарной смеси ДМСО–вода до превращения 15–20%. В качестве системы растворитель–осадитель для очистки сополимеров использовали смесь вода–этиловый спирт, компоненты которой избирательно растворяют одну из составляющих дифильной макромолекулы и осаждают другую, что исключает возможность наличия гомополимеров в продуктах совместной полимеризации. Наличие сомономерных групп акриламида и ВА в сополимере показано идентификацией характеристических частот полос поглощения в ИК-спектрах (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что в спектре сополимера присутствуют характерные полосы поглощения обоих мономеров. В частности, там имеются несколько сдвинутые валентные полосы поглощения групп C–O, C=O в ВА и групп NH₂ в акриламиде, а также деформационные колебания групп CH₃.

Для гомо- и сополимеров, полученных при разных составах бинарного растворителя, были определены характеристические вязкости в ДМСО. Эти данные приведены в табл. 2. Здесь и далее состав сополимера характеризуется мольной долей ВА в исходной смеси мономеров, обозначаемой через N_{VA} .

Из табл. 2 видно, что с увеличением объемной доли воды в бинарном растворителе (от 0.10 до 0.33) характеристическая вязкость у ПАА уменьшается почти в 1.7 раз, а у ПВА увеличивается в 1.3 раза. Между тем сополимер акриламид–ВА при всех составах растворителя характеризуется большими значениями η , чем гомополимеры, причем зависимость $[\eta]$ от объемной доли воды в растворителе $\phi_{\text{в}}$ для него имеет экстремальный характер. Максимальное значение $[\eta]$ для сополимера соответствует $\phi_{\text{в}} = 0.2$. В дальнейшем гомо- и сополимеры были получены и исследованы при этом составе среды.

Гидродинамические характеристики сополимеров, синтезированных при разных соотношениях мономеров в исходной смеси в среде ДМСО–вода с $\phi_{\text{в}} = 0.2$, приведены в табл. 3. Представленные здесь образцы получены из небольших при-

мерно одинаковых (17–19%) степенях превращения.

Согласно данным табл. 3, характеристическая вязкость ПАА в воде в 2 раза больше, чем в ДМСО, что указывает на различное термодинамическое качество этих растворителей по отношению к макромолекуле ПАА. По мере увеличения количества звеньев ВА в макромолекуле сополимера наблюдается уменьшение величины $[\eta]$ в случае воды, и наоборот, ее увеличение для ДМСО. По-видимому, притяжение гидрофобных звеньев ВА в макромолекуле приводит к ее сжатию в воде, в результате чего $[\eta]$ уменьшается почти 1.5 раза. В то же время рост $[\eta]$ в ДМСО можно объяснить отталкиванием групп ВА в хорошем растворителе (каким является ДМСО) и отталкиванием разнородных звеньев в молекуле сополимера [3, 4].

Очевидно, что в случае сополимеров, состоящих из сильно различающихся по полярности звеньев, нельзя подобрать так называемый гармонический индивидуальный растворитель [4], который имел бы одинаковое средство к различным частям макромолекулярной цепи.

Закономерности изменения $[\eta]$ указывают на наличие селективного взаимодействия между высокими и низкомолекулярными компонентами раствора, а также на то, что макромолекулы находятся в разных конформационных состояниях. Закономерности изменения константы Хаттингса k' , рассчитанной из зависимости $\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c + \dots$, подтверждают это предположение. В отличие от чистых растворителей смеси должны быть лучшими растворителями макромолекул дифильных сополимеров, так как в процессе сольватации участвуют оба компонента сополимера.

Для установления характера макромолекулярных взаимодействий (в частности, наличия водородных и других видов связей между различными группами растущих цепей и молекулами растворителя) и для выяснения физического состояния реакционной среды в процессе формирования макромолекул было исследовано гидродинамическое поведение гомо- и сополимеров в тех средах, в которых проводили процессы полимеризации.

Характеристические вязкости $[\eta]$ для образца ПАА и сополимера акриламид–ВА (полученного при $N_{VA} = 0.7$) в бинарных смесях ДМСО–вода

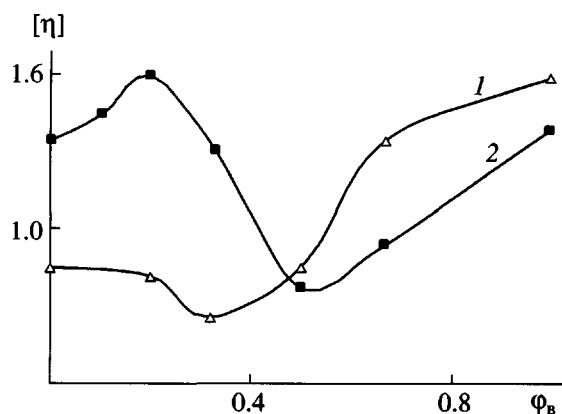


Рис. 1. Характеристические вязкости $[\eta]$ ПАА (1) и сополимера акриламид–ВА с $N_{VA} = 0.7$ (2) в бинарных смесях ДМСО–вода разных составов.

различных составов показаны на рис. 1. Для ПАА величина $[\eta]$ с увеличением объемной доли воды проходит через небольшой минимум $\phi_v = 0.35$, после чего увеличивается, достигая максимального значения $[\eta] = 1.6$ в чистой воде (кривая 1). Такую зависимость можно объяснить наличием в молекуле ПАА гидрофильных (NH_2) и карбоксильных групп, которые при небольших количествах воды ($\phi_v < 0.35$) могут плохо сольватироваться в смеси. Необходимо также учесть, что смесь ДМСО–вода в этом интервале составов имеет максимальную вязкость, т.е. ее компоненты сильно взаимодействуют друг с другом и, следовательно, должны плохо взаимодействовать с макромолекулами.

Величина $[\eta]$ для сополимера акриламид–ВА с изменением состава бинарной смеси ДМСО– H_2O проходит два экстремума (кривая 2). Такой сложный характер зависимости $[\eta] = f(\phi_v)$, по-видимому, обусловлен тем, что для макромолекулы сополимера, состоящей из сильно различающихся по полярности звеньев, добавки небольших количеств воды ($\phi_v < 0.2$) улучшают качество растворителя (смеси) вследствие участия гидрофильных мономерных групп в процессе сольватации и усиления отталкивающего взаимодействия разнородных звеньев цепи.

С увеличением количества воды в смеси притяжение гидрофобных звеньев ВА, вероятно, приводит к компактизации полимерной цепи и уменьшению характеристической вязкости до минимального значения $[\eta] = 0.78$ при $\phi_v = 0.5$.

В дальнейшем, при $\phi_v > 0.55$ проявляется двойное действие воды. С одной стороны, она играет

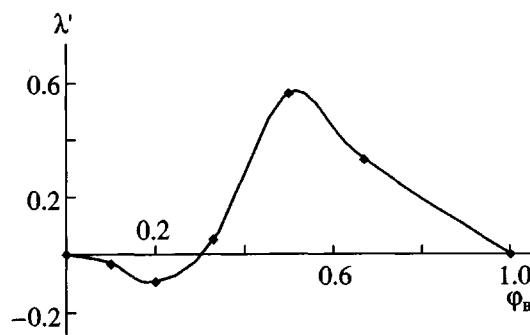


Рис. 2. Зависимость коэффициента избирательной адсорбции λ' от объемной доли воды Φ_w в бинарной смеси ДМСО–вода для сополимера акриламид–ВА с $N_{VA} = 0.7$.

роль осадителя для групп ВА, а с другой – роль хорошего растворителя для звеньев акриламида. Можно предположить, что при $\Phi_w = 1$ происходит взаимная компенсация межмолекулярных сил взаимодействия, в результате чего характеристическая вязкость сополимера приобретает некоторое среднее значение $[\eta] = 1.39$.

Для бинарной смеси ДМСО– H_2O по вискозиметрическим данным и эмпирической формуле Дондоса [5] мы оценили коэффициент избирательной адсорбции λ' для сополимера. Зависимость $\lambda' = f(\Phi_w)$ приведена на рис. 2. Вид этой зависимости подтверждает наше предположение о том, что до $\Phi_w \approx 0.25$, при которой коэффициент избирательной адсорбции достигает минимально-

го значения, а сополимер имеет максимальную характеристическую вязкость ($[\eta] = 1.6$), т.е. макромолекула максимально сольватирована, компоненты используемого растворителя не избирательны по отношению к любой части макромолекулы (гармоничный растворитель).

Таким образом, применяя смеси перекрестно-селективных растворителей и варьируя их состав, можно изменять гидродинамические характеристики и конформации макромолекул в растворе. С одной стороны, усиливая внутримолекулярное отталкивание разнородных звеньев сополимера, можно достичь развертывания макромолекулярной цепи, а с другой – “осаждая” последовательности звеньев того или иного типа, можно компактизировать макромолекулу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамова Л.И., Байбуров Т.А., Григорян Э.Л., Зильберман Е.И., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид. М.: Химия, 1992.
2. Бектуров Е.А., Береза С.В., Лескунцов Р.Е., Бимендина Л.А. // Изв. АН Каз. ССР. 1968. № 6. С. 78.
3. Kotaka T., Ohnuma H., Inagaki A. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1970. V. 11. P. 660.
4. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации М.; Л.: Наука, 1965.
5. Dondos A. // C. r. Acad. Sci. C. 1971. V. 272. P. 1419.

Hydrodynamic Behavior of Homo- and Copolymers of Amphiphilic Monomers in Aqueous–Organic Solutions

R. V. Egoyan and A. V. Danielyan

Yerevan State University,
ul. A. Manukyan 1, Yerevan, 375025 Armenia

Abstract—Hydrodynamic properties of (co)polymers of acrylamide and vinyl acetate in water, DMSO, and their mixtures were studied. It was shown that the use of cross-selective solutions and their mixtures of different compositions makes it possible to vary hydrodynamic characteristics and conformations of macromolecules in solutions.