

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ГИДРОКСИЛ- И КАРБОКСИЛ-
СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХI. ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ, ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
И СВЕТОРАССЕЯНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

В. А. ДАНИЕЛЯН, В. Г. БАРХУДАРЯН, С. Г. МАЦОЯН и А. Е. САРДАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 21 II 1969

Методами вискозиметрии и рассеяния света исследованы растворы фракций полидиметилвинилэтинилкарбинола в метаноле. При нормальном чередовании значений характеристических вязкостей исследованных фракций получены беспорядочно меняющиеся значения кажущихся средневесовых молекулярных весов и характеристических асимметрий. Это стало также причиной искажения истинных значений молекулярных весов и макромолекулярных размеров. Наблюдаемые объемные эффекты объясняются образованием агрегатов, ассоциацией макромолекулярных клубков сильными межмолекулярными водородными связями между гидроксильными группами вдоль макромолекулярных цепочек.

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 4.

Как известно, гидроксил- и карбоксилсодержащие мономеры в процессе полимеризации обнаруживают некоторые аномалии.

Так, например, без нарушения порядка реакции по мономеру или по инициатору скорость полимеризации третичных винилэтинилкарбинолов возрастает с увеличением объема замещающих алкильных групп мономера. Такая компенсация стерических препятствий была объяснена преобладанием эффекта межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами, экранирование которых большими алкильными группами приводит к большей подвижности мономерных молекул и большей скорости роста цепи [1]. Вполне естественно было ожидать, что наличие гидроксильной и карбоксильной групп в мономерах должно сказываться также на поведении их полимеров в растворах.

В настоящей работе приведено вискозиметрическое и светодисперсионное изучение растворов фракций полидиметилвинилэтинилкарбинола (ПДМВЭК) с целью выяснения влияния водородной связи на структуру полимера в растворе.

Экспериментальная часть

Диметилвинилэтинилкарбинол, очищенный двукратной перегонкой, полимеризовали в массе до глубины превращения 30% в присутствии $4,45 \cdot 10^{-2}$ моль/л перекиси бензоила при 40°. ПДМВЭК выделили из разбавленной метанолом реакционной смеси и переосадили из ацетонного раствора в многократном объеме воды. Осадки высушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Образец полимера

весом 25 г расфракционировали на 13 фракций дробным осаждением водой, из раствора в метаноле, при начальной концентрации 1 г/100 мл. Для исключения возможности захвата более низкомолекулярных фракций осадками данных фракций температура была повышена до полного растворения осадков с последующим медленным охлаждением до 20° при строгом термостатировании.

Вязкости полученных фракций определяли в капиллярном вискозиметре Уббелодде (метанол, 20°). Средневесовые молекулярные веса определяли методом асимметрии на автоматическом дифференциальном фотоэлектрическом приборе светорассеяния ФПС-1 в неполяризованном свете длиной волны 436 мμ. Инкремент показателя преломления полимера в метаноле $\left(\frac{\partial n}{\partial c} = 0,175 \text{ мл/г}\right)$ измерен на рефрактометре ИРФ-23. Константа Дебая для ПДМВЭК в метаноле составляет $K = 5,07 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{г}^2 \cdot \text{моль}$. При повторении измерений, отражающих аномалии, получали воспроизводимые результаты.

Результаты эксперимента и обсуждение

На рисунке 1 приведены графики зависимости $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = f(c)$ для всех выделенных фракций; по угловому коэффициенту прямых $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c + \dots$ вычислены константы Хаггинса K' , соответствующие характеристическим вязкостям $[\eta]$ (см. табл.).

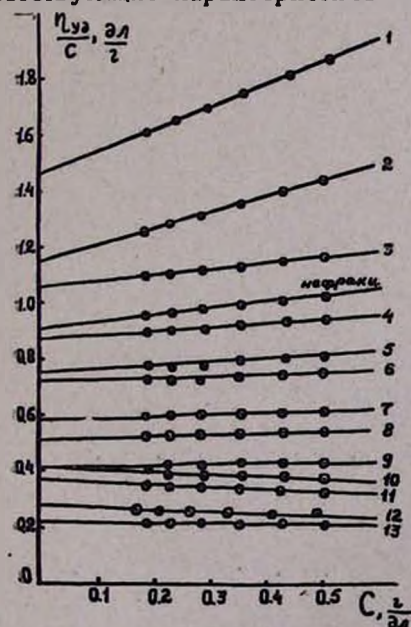


Рис. 1. Зависимость $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = f(c)$ для фракций (1—13) ПДМВЭК.

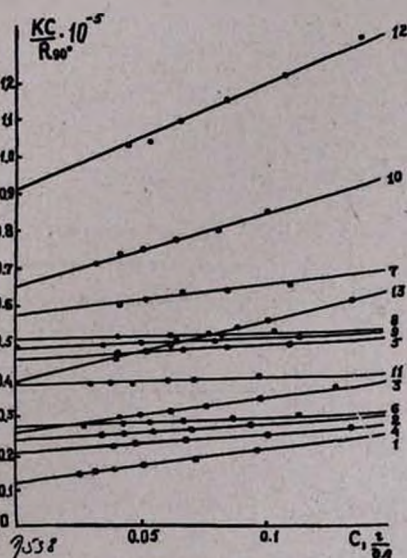


Рис. 2. Зависимость $\frac{Kc}{R_{90^\circ}} = f(c)$ для фракций (1—13) ПДМВЭК.

Рисунок 2 отражает результаты измерения светорассеяния тех же фракций. Кажущиеся средневесовые молекулярные веса $M_{\text{каж.}}$, характеристические асимметрии $[Z]$, соответствующие обратные величины коэффициентов внутренней интерференции $1/P$ (90°), средневесовые молекулярные веса $\bar{M}_w$, среднеквадратичные расстояния между концами цепей $(\bar{h}^2)^{1/2}$, вычисленные из соотношения $[Z] = 1 + 4,565 (\bar{h}^2/\lambda^2)$ [2], а также геса фракций сведены в таблицу.

Таблица

Вискозиметрические и светодисперсионные данные и средневесовые молекулярные веса фракций ПДМВЭК

№ фракции	Вес фракции, г	$[\eta]$	K'	$M_{\text{каж.}} \cdot 10^{-5}$	$[Z]$	$1/P$ (90°)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$, Å
1	6,774	1,465	0,382	8,70	1,99	1,737	15,10	1295
2	2,579	1,150	0,465	4,54	2,11	1,874	8,50	1360
3	2,030	1,060	0,205	4,08	2,052	1,781	7,20	1300
4	2,708	0,875	0,196	5,30	4,22	—	5,30	—
5	2,344	0,760	0,214	2,20	1,835	1,630	3,60	1180
6	0,606	0,720	0,135	3,40	6,14	—	3,40	—
7	2,075	0,590	0,200	1,75	0	0	1,75	—
8	0,425	0,515	0,264	2,00	3,02	2,916	2,00	1970
9	0,454	0,410	0,375	2,10	3,02	2,916	2,10	1970
10	0,878	0,410	(—)	1,80	4,33	—	1,80	—
11	0,467	0,360	(—)	2,27	0	—	2,27	—
12	0,440	0,270	(—)	1,10	0	—	1,10	—
13	0,511	0,217	(—)	2,55	0	—	2,55	—

Для нефракционированного ПДМВЭК коэффициент полидисперсности, определяемый отношением средневесового ($\bar{M}_w = 6,3 \cdot 10^5$) и среднечисленного* ($\bar{M}_n = 3,8 \cdot 10^5$) молекулярных весов, составляет 1,66, что указывает на довольно узкое молекулярновесовое распределение (МВР) образца. Этот вывод подтверждается также изучением интегральной и дифференциальной кривых МВР, построенных на основании приведенных данных (см. рис. 3).

Из зависимости $\lg [\eta] = f(\lg M)$ для исследованных фракций (рис. 4) были вычислены эмпирические коэффициенты K_2 и α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка. Найденная зависимость выражается уравнением $[\eta] = 0,89 \cdot 10^{-4} M^{0,70}$.

Величина $\alpha = 0,70$ свидетельствует о сравнительно большой термодинамической гибкости цепочек макромолекул ПДМВЭК.

Анализ приведенных данных позволяет сделать следующие заключения. Характеристические вязкости фракций уменьшаются закономерно, тогда как значения $M_{\text{каж.}}$ и $[Z]$ меняются довольно беспорядочно, причем для последней величины часто получаются аномально высокие для небольших молекулярных весов значения. Все это, а также отрицательные (хотя и небольшие) наклоны прямых $\frac{\eta_{\text{из}}}{c} = f(c)$

* Вычисляли из $[\eta]$ по формуле $[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} M^{0,68}$, выведенной ранее по данным осмометрии [3].

после 9-ой фракции можно приписать образованию межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами макромолекул, приводящих к агрегации последних. Не трудно заметить, что влияние водородной связи сказывается на вязкости растворов меньше, чем на их светорассеянии.

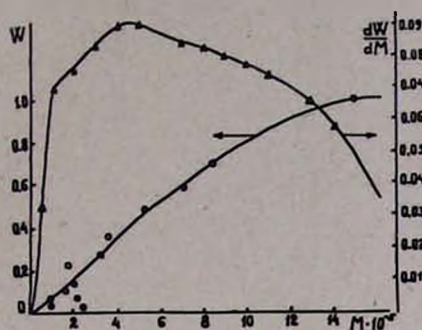


Рис. 3. Интегральные и дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам ПДМВЭК.

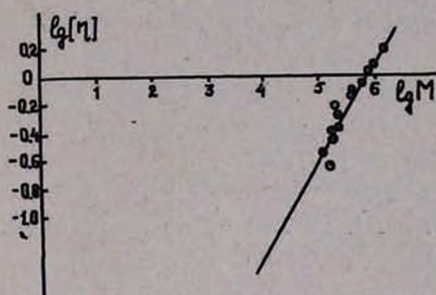


Рис. 4. Зависимость $\lg [\eta] = f(\lg M)$ для ПДМВЭК.

При разбавлении растворов имеет место частичная дезагрегация, что приводит к уменьшению наклонов прямых рисунка 1 до отрицательных значений, но без изменения последовательности значений $[\eta]$, тогда как при меньших концентрациях даже остающиеся агрегаты достаточно велики для беспорядочного искажения $[Z]$ и $(\bar{h}^2)^{1/2}$, особенно для более низкомолекулярных фракций. Более надежны данные, полученные для начальных (высокомолекулярных) фракций. Поэтому для последующих фракций в большинстве случаев не были внесены поправки $1/P(90^\circ)$ с целью максимального приближения точек $\lg [M]$ к прямой, проведенной через точки высокомолекулярных фракций на зависимости $\lg [\eta] = f(\lg M)$ (рис. 4).

В заключение следует отметить, что влияние агрегации макромолекул на светорассеяние вследствие межмолекулярных водородных связей было замечено также другими исследователями [4].

ՀԻՊՈԲՍԻԼ և ԿԱՐԲՈՔՍԻԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Լ. ՊՈԼԻՄԵՐԻՎԻՆԻԼԹԻՆԻԿԱՐԲԵՆՈԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐՍՈՒԹՅՈՒՆԸ,
ՀԻՊՐՈՒՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՎԱՐՔԸ ԵՎ ԼՈՒՄԱՑՐՈՒՄԸ

Վ. Հ. ԴԱՆԵԼՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐՆՈՒԴԱՐՅԱՆ, Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ և Ա. Ե. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Վ

Պոլիդիմեթիլվինիլէթերիվարբենոլի (ՊՄՎԷԿ) պոլիդիսպիրսուլֆունի
ուսումնասիրելու և $[\eta] = K_1 M^a$ բանաձևում պոլիմերի K_1 և a հաստատուն-

ների արժեքը որոշելու համար ՊՒՄՎԷԿ-ի նմուշը կոտորակալին նստեցման եղանակով բաժանված է 13 ֆրակցիաների:

Հստ ստացված արդյունքների եզրակացություն է արվում, որ ՊՒՄՎԷԿ-ի պոլիդիսպերսությունը մեծ չէ: K_7 և α հաստատունների համար ստացված են հետևյալ արժեքները՝ $K_7 = 0,89 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,70$:

Ֆրակցիաների հիդրոդինամիկական վարքը հետազոտելիս փոքր մոլեկուլային կշիռներով ֆրակցիաների համար ստացվել են Հագգինսի հաստատունի բացասական արժեքներ: Լուսացրումով ֆրակցիաների մոլեկուլային կշիռները չափելիս ստացվել են ըստ ֆրակցիաների մոլեկուլային կշիռների անկանոն արժեքներ: Ենթադրվում է, որ նշված անոմալիաները պոլիմերի մակրոմոլեկուլների միջմոլեկուլային, ինչպես նաև լուծիչ-պոլիմեր փոխազդեցությունների հետևանք են: Դրանք բացատրվում են ջրածնային կապերի ներկայությամբ և մակրոմոլեկուլային ասոցիատների գոլությունով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Н. М. Морян, Ф. С. Кимоян, Высокомол. соед., 7, 1159 (1965).
2. A. Bueche, J. Am. Chem. Soc., 71, 1452 (1949).
3. С. Г. Мацоян, Н. М. Морян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 319 (1964).
4. Q. A. Tremontozzi, R. F. Steiner, P. Doty, J. Am. Chem. Soc., 74, 2070 (1952).
H. Morawetz, H. Gobran, J. Polymer. Sci, 18, 455 (1955). Y. Chang, H. Morawetz, J. Phys. Chem., 60, 782 (1956).