

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК541.6+541.64.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИЛ- И
 КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ
 В РАСТВОРАХ

IV. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА—
 АЦЕТАТ ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА—
 —МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)
 Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 26 IV 1972

Окисление ацетата полидиметилвинилэтинилкарбинола молекулярным кислородом приводит к образованию перекисных групп вдоль макромолекул. С использованием последних как макроинициаторов для полимеризации метакриловой кислоты получен привитый сополимер—ацетат полидиметилвинилэтинилкарбинола-метакриловая кислота, содержащий 82,7 вес. % полиметакриловой кислоты. Образование привитого сополимера доказано турбидиметрическим титрованием и ИК спектроскопией. Сняты термомеханические кривые ацетата полидиметилвинилэтинилкарбинола, полиметакриловой кислоты и привитого сополимера. Вискозиметрическим методом изучено полиэлектролитное набухание привитого сополимера в смешанных растворителях метанол—вода.

Рис. 5, библи. ссылок 17.

В предыдущей статье [1] сообщалось об исследовании структуры и полиэлектролитных свойств привитого сополимера (ПС) полидиметилвинилэтинилкарбинол (ПДМВЭК)—метакриловая кислота (МАК). Для выявления влияния водородных связей на полиэлектролитные эффекты (ПЭ) представляет интерес исследование ПС со скелетом, не содержащим гидроксильных групп.

С этой целью был синтезирован ПС ацетат ПДМВЭК—МАК. Синтез ацетата диметилвинилэтинилкарбинола этерификацией последнего уксусным ангидридом и полимеризация мономера проводились описанным способом [2]. Ацетат был идентифицирован соответствием его физико-химических констант литературным данным, а также отсутствием в ИК спектрах как мономера, так и полимера полос поглощения ОН группы в области $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ и появлением интенсивной полосы $\nu_{\text{C=O}}$ при 1721 см^{-1} .

Синтез ПС проводился по разработанному авторами методу [3], полимеризацией МАК в присутствии пероксидированного молекулярным кислородом ацетата ПДМВЭК. Химический состав ПС (82,7 вес. % ПМАК) был определен по данным элементного анализа на С и Н.

Несмотря на большое содержание МАК в ПС, последний не растворяется в воде, которая является осадителем для скелетного полимера—ацетата ПДМВЭК. Растворителями для ПС являются только общие растворители обоих составных гомополимеров—метанол, этанол и диметилформамид.

Кроме растворимости, образование ПС было доказано появлением полосы поглощения $\nu_{C=O}$ при 1721 см^{-1} в ИК спектре, а также турбидиметрическим титрованием водой метанольных растворов одинаковых концентраций ацетата ПДМВЭК, механической смеси его с ПМАК, соответствующей составу ПС (82,7 вес. % ПМАК) и ПС.

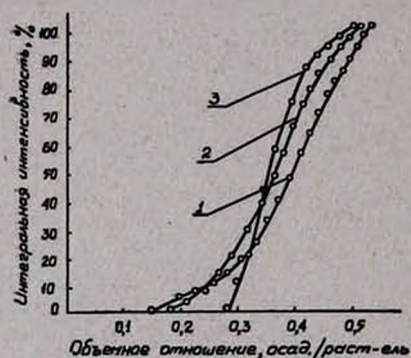


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования: 1 — ацетата ПДМВЭК; 2 — смеси ацетата ПДМВЭК—ПМАК; 3 — привитого сополимера ацетата ПДМВЭК—МАК. Растворитель—метанол, осадитель—вода.

Интегральные кривые осаждения (рис. 1) показывают, что порог осаждения ПС сдвинут в область более высокого содержания осадителя—воды. Это является убедительным доказательством протекания прививки, так как сдвиг порога осаждения, очевидно, вызван солюбилизующим действием ПМАК ветвей на скелете ацетата ПДМВЭК.

Исследованы также термомеханические кривые ацетата ПДМВЭК, ПМАК и ПС (рис. 2). Из рисунка видно, что термомеханическое поведение ПС близко к поведению ПМАК, несмотря на большую разницу температур стеклования составных гомополимеров. Интересно также, что вследствие этерификации температура стеклования ПДМВЭК уменьшается в 2 раза (сравнить с термомеханической кривой ПДМВЭК [3]). Это объясняется устранением возможности водородных связей между гидроксильными группами вследствие этерификации.

В литературе имеются примеры исследования полиэлектролитных свойств сополимеров вискозиметрическим методом [4—7]. Кроме того, на основании измерения $[\eta]$ сополимеров в смешанных растворителях Бенуа и сотрудники [8—11] сделали выводы о селективных конформационных изменениях в сополимерах в зависимости от изменения «качества» растворителя для того или другого мономерного звена в сополимере.

При исследовании ПС вискозиметрическим методом для отчетливого выявления ПЭ были использованы смеси метанола с водой (селективный осадитель для ацетата ПДМВЭК). Ранее проведенное исследование гомополимеров в тех же смесях показало, что введение воды в метанольные растворы ПДМВЭК закономерно уменьшает вязкость вследствие «ухудшения» растворителя, а при введении воды в метанольные растворы ПМАК вязкость увеличивается вследствие диссоциации [1].

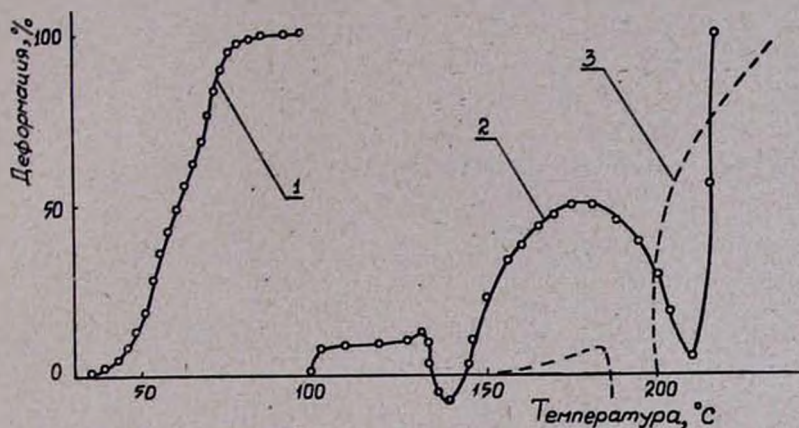


Рис. 2. Термомеханические кривые: 1 — ацетата ПДМВЭК; 2 — привитого сополимера ацетата ПДМВЭК; ПДМВЭК—МАК, с содержанием ПМАК 82,7 вес. %; 3 — ПМАК.

На рис. 3 приведены результаты измерения вязкостей ПС в смесях метанола с водой и в тех же смесях с подкислением до 1 н НСl методом иононного разбавления. Приведены также результаты измерения вязкостей ПС в смесях метанол-вода объемного соотношения 100/30 с подкислением их от 0,000456 до 1 н НСl, то есть при разных степенях нейтрализации. Сравнение результатов этих измерений с результатами исследования ПС ПДМВЭК—МАК в тех же условиях [1] показывает, что:

- а) большее содержание ПМАК в ПС приводит к усилению ПЭ.
- б) этерификация гидроокисных групп скелета прививки, очевидно, тоже приводит к усилению ПЭ.

Вызванное водой скручивание скелета и диссоциация ветвей приводит к «звездообразным» структурам, обладающим огромной вязкостью (рис. 3). Это свойство ПС может служить для использования его в качестве отличного загустителя.

в) двоякая роль воды (осадителя для ацетата ПДМВЭК и среды диссоциации для ПМАК) здесь также приводит к прохождению значений приведенных вязкостей растворов ПС через экстремальные значения в зависимости от состава бинарного растворителя (рис. 4).

г) подавление ПЭ подкислением растворов ПС до 1 н НСl приводит к выпрямлению кривых зависимостей $\frac{\eta_{уд}}{c} = f(c)$ с доведением значений $[\eta]$ до минимума.

д) как видно из зависимостей значений $\frac{\eta_{уд}}{c}$ нейтрализованных растворов ПС от состава растворителя (рис. 5), очевидно, происходит

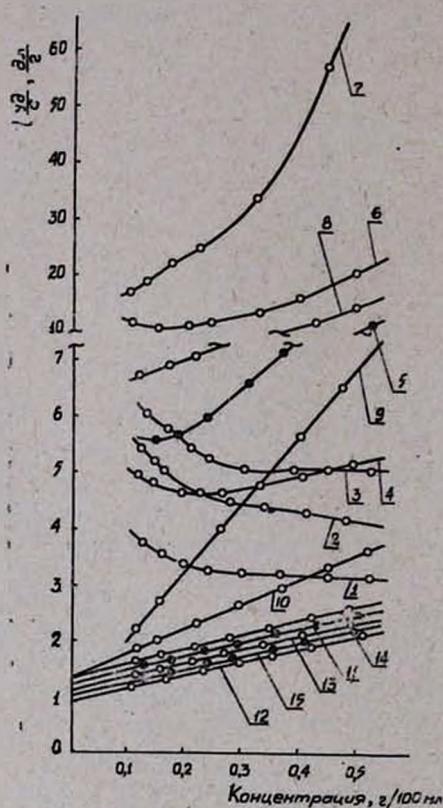


Рис. 3. Зависимость $\frac{\eta_{уд}}{c} = f(c)$ для привитого сополимера при объемных процентах воды в смесях метанол—вода: 1—0; 2—9,1; 3—13,00; 4—16,8; 5—20; 6—23,1; 7—28,6; при объемном проценте воды в смесях метанол—вода 23,1 с подкислением до: 8—0,000456 н HCl; 9—0,00091 н HCl; 10—0,113 н HCl; с подкислением до 1 н HCl при объемном проценте в смесях метанол—вода: 11—9,1; 12—13,0; 13—16,8; 14—23,1; 15—28,6.

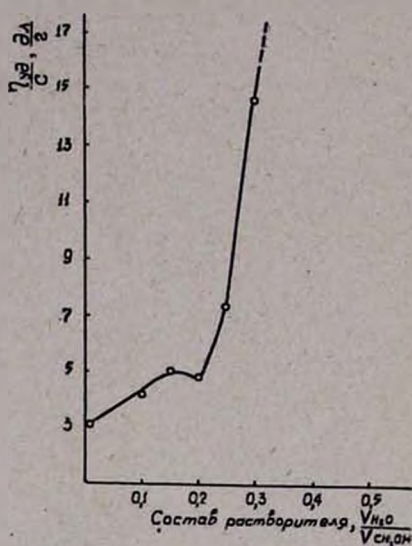


Рис. 4. Зависимость $\frac{\eta_{уд}}{c}$ от состава бинарного растворителя метанол—вода при концентрации привитого сополимера 0,4 г/100 мл.

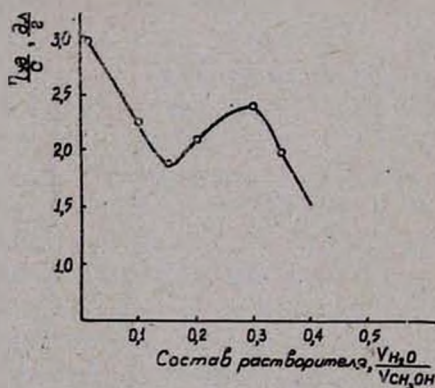


Рис. 5. Зависимость $\frac{\eta_{уд}}{c}$ от состава подкисленного до 1 н HCl бинарного растворителя метанол—вода при концентрации привитого сополимера 0,4 г/100 мл.

конформационный переход, сопровождающийся увеличением размеров макромолекул. Такой переход описан в работах [12, 13] при добавлении метанола к водным растворам ПМАК, что обычно связывают с разру-

шением циклической вторичной структуры, которой обладают молекулы ПМАК в спиртовых и слабо подкисленных водных растворах вследствие водородной связи между карбоксильными группами [14].

Экспериментальная часть

Окисление исходного полимера и синтез ПС произведены способами, описанными в работе [3].

ИК спектральное исследование, турбидиметрическое титрование, снятие термомеханических кривых и вискозиметрирование растворов полимеров выполнены методами и с использованием приборов, описанных в работах [1, 3].

ՀԻԴՐՕՔՍԻԼ ԵՎ ԿԱՐԲՈՔՍԻԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԼՈՒՄԻՆԵՐԵՆՑԻՄ

IV. ՊՈԼԻԻՄԵՐՈՎԻՆԻԼԵԹԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԱՑԵՏԱՏ-ՄԵՏԱԿՐԻԼԱԹՔՈՆԻ ՊԱՅՎԱՍՏՎԱԾ ՀԱՄԱՅՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՄՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Հ. ԴԱՆԵԼԻԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐԻԱՆ Ե Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Հեղինակների կողմից մշակված մեթոդով ստացվել է պոլիդիմեթիլվինիլ-էթինիլկարբինոլի ացետատ-մետակրիլաթթու պատվաստված համատեղ պոլիմեր (ՊՀ), ՊՀ-ի գոյացումը ապացուցվել է պղտորաչափական տիտրման և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի միջոցով: Ուսումնասիրված են պոլիմետակրիլաթթվի 82,7 կշռային տոկոս պարունակությամբ նմուշի և համապոլիմերների թերմոմեխանիկական կորերը:

Մեթանոլ-ջուր երկակի խառնուրդներում և նույն խառնուրդների թթվեցրաց միջավայրերում, որոնց մեջ մակրոմոլեկուլների՝ չափսերը փոփոխվում են՝ կախված խառնուրդների կազմից և թթվեցման աստիճանից, ուսումնասիրվել է ՊՀ-ը պոլիէլեկտրալիտային ուղեցումը մածուցիկությունների չափման եղանակով: Գտնվել է, որ ջրի երկակի դերի հետևանքով (նստեցուցիչ՝ պոլիկարբինոլային կմախքի համար, և դիսոցման միջավայր՝ պոլիթթվային ճյուղերի համար) ՊՀ-ի բերված մածուցիկությունների արժեքները, կախված երկակի լուծիչի կազմից, անցնում են էքստրեմալ կետերի վրայով:

STUDIES OF HYDROXYL AND CARBOXYL CONTAINING POLYMERS IN SOLUTIONS

IV. SYNTHESIS AND STUDIES OF THE PROPERTIES OF THE GRAFT COPOLYMER POLYDIMETHYLVINYLETHINYLCARBINOL ACETATE-METACRYLIC ACID

V. H. DANIELIAN, V. G. BARKHUDARIAN and S. G. MATSOYAN

Using the method proposed by the authors the graft copolymer of polydimethylvinylethynylcarbinol acetate-metacrylic acid has been prepared, the formation of which has been demonstrated by turbidimetric and IR-spectroscopic methods.

The thermomechanical behaviour of the copolymer containing 82,7 weight percent metacrylic acid and of the homopolymers have been studied. Using the well known viscosity method the polyelectrolitical expansion of the copolymer in mixed solvents and their oxidized surrounding has been studied. It has been shown that the characteristic viscosities of the copolymer pass through extreme values, since water plays a double role.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 24, 593 (1971)
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 695.
3. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 23, 905 (1970).
4. G. M. Guzman, F. Arrant, An. Real. soc. eq. fis. y. quim., B59, № 6, 445—454, 1963.
5. В. П. Барабанов, Тр. казанск. хим. технолог. ин-та, вып. 33, стр. 254 1964.
6. В. М. Центовский, В. П. Барабанов, Тр. казанск. хим. технол. ин-та, вып. 34, 224, 238 1965.
7. M. Dima, I. Scondas, Roman Aelheld. Rev. roumain chim., 12, 1003 (1967).
8. D. Froelich, H. Benolt, Makromol. Chem., 92, 240 (1966).
9. G. Gallot, M. Leng, H. Benolt, P. Rempp, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 59, 1093 (1962).
10. H. Benolt, P. Rempp, A. Dondos, J. Polymer. Sci., B4, 293 (1966).
11. A. Dondos, E. Rempp, H. Benolt, J. Chim. Phys. et phys.-chim. biol., 62, 821 (1965).
12. Т. М. Бирнштейн, Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Высокомогл. соед. 7, 913, (1965).
13. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Нгуен Тхи-Ким Нгин, Т. М. Некрасова, Высокомогл. соед. А10, 1834 4, (1968).
14. A. Silberger, J. Ellassaf, A. Katchalsky, J. Polymer. Sci., 23, № 103, 259 (1957).