

УДК 677.851.25+547.362+547.391.3:

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ГИДРОКСИЛ- И
КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ
В РАСТВОРАХV. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕВОЗМУЩЕННЫХ РАЗМЕРОВ СТАТИСТИЧЕСКОГО
СОПОЛИМЕРА ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТОЙ В РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

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

Методом Штокмайера-Фиксмана определены невозмущенные размеры $\bar{h}_0$ макромолекул фракций азеотропного статистического сополимера диметилвинилэтинилкарбинола с метакриловой кислотой и составных гомополимеров, а также параметры взаимодействия χ_{AS} , χ_{BS} и χ_{AB} в разных растворителях. Для гомополимеров невозмущенные размеры не зависят от растворителя. Для статистического сополимера получены неоднородные значения K_θ и $[\eta]$ в разных растворителях, что указывает на невозможность автоматического распространения теории Штокмайера-Фиксмана на сополимеры. На невозмущенные размеры сополимеров влияют как параметры χ_{AS} и χ_{BS} , так и диэлектрическая постоянная среды.

Характерна симбатная зависимость между χ_{AB} для сополимера и $\bar{h}_0$.

Рис. 5, табл. 3, библиограф. ссылки 12.

В последние годы чаще стали появляться работы [1,2] по вопросу о возможности применения θ -условий, рассмотренных Флори для гомополимеров [3], к растворам сополимеров. Он тесно связан с определением параметра взаимодействия Флори (χ) для различных мономерных звеньев в сополимерах и с определением невозмущенных размеров сополимерных макромолекул.

Параметр χ может быть определен как из измерений второго вирального коэффициента A_2 , так и методом Штокмайера-Фиксмана, однако второй метод более действенен, так как кроме χ , можно получить также информацию о невозмущенных размерах макромолекул, причем проводя измерения в "хороших" растворителях, минуя поиски θ -условий [4].

Показано [2, 9], что параметр взаимодействия между мономерными звеньями различной химической природы χ_{AB} очень сильно зависит от природы растворителя. При этом, большие, близкие к 0,5 значения χ соответствуют слабым, а малые или отрицательные значения — сильным взаимодействиям.

В настоящей работе определены невозмущенные размеры и параметры взаимодействия χ азеотропного сополимера диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК) с метакриловой кислотой (МАК). Соплимер был

синтезирован в массе радикальным иницированием перекисью бензоила при 60°.

Данные о составах исходных смесей мономеров и полученных сополимеров при небольшой глубине превращения (до 10%) приведены в табл. 1, а бинарная диаграмма сополимеризации — на рис. 1. В той же таблице приведены значения характеристических вязкостей $[\eta]$ нефракционированных сополимеров данного состава в метаноле при 20°.

Таблица 1
Сополимеризация ДМВЭК (M_1) с МАК (M_2) и
характеристические вязкости $[\eta]$ сополимеров

Мол. доля M_2 в смеси	Мол. доля m_2 в сополимере	$[\eta]$, дл/г
0,167	0,175	0,740
0,286	0,320	0,625
0,376	0,405	0,530
0,446	0,510	0,510
0,500	0,535	0,510
0,530	0,560	0,500
0,622	0,570	0,425
0,715	0,602	0,400
0,835	0,689	0,360

Константы сополимеризации этой пары мономеров, рассчитанные по методу пересечения прямых Майо и Люиса [6], составляли $r_1=0,67$ (ДМВЭК) и $r_2=0,7$ (МАК).

Как видно из рис. 1, азеотропный состав сополимера содержит (в пересчете на вес. проценты) 44,5 вес. % ПМАК.

Кроме элементного анализа на С и Н, сополимер был охарактеризован наличием в ИК спектрах полос поглощения $\nu_{C=O}$ в карбоксильной группе при 1710 и $\nu_{C=C}$ в ДМВЭК при 2220 cm^{-1} .

Исследовано также термомеханическое поведение сополимеров в зависимости от содержания ПМАК (рис. 2). Как видно из хода кривых, статистические сополимеры резко отличаются своим поведением от привитых сополимеров, синтезированных нами на основе тех же гомополимеров [7]. Даже незначительное количество ПМАК в составе статистического сополимера приводит к резкому повышению температуры стеклования полимера вследствие уменьшения сегментальной подвижности.

Необходимым условием однозначного и уверенного применения теории Штокмайера-Фиксмана к сополимерам является отсутствие композиционной неоднородности. Этому условию удовлетворяет азеотропный сополимер, полученный даже в условиях доведения полимеризации до глубоких стадий. В нашем случае примененный для измерений сополимер соответствовал составу исходной смеси мономеров (в сополимере

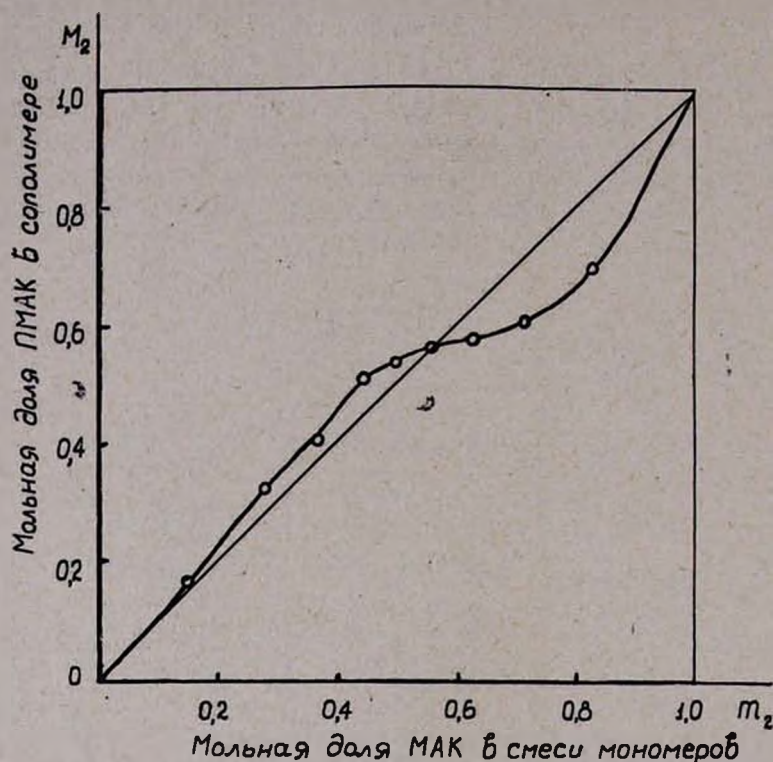


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси: m_2 — мольная доля МАК в смеси мономеров, M_2 — мольная доля ПМАК в сополимере.

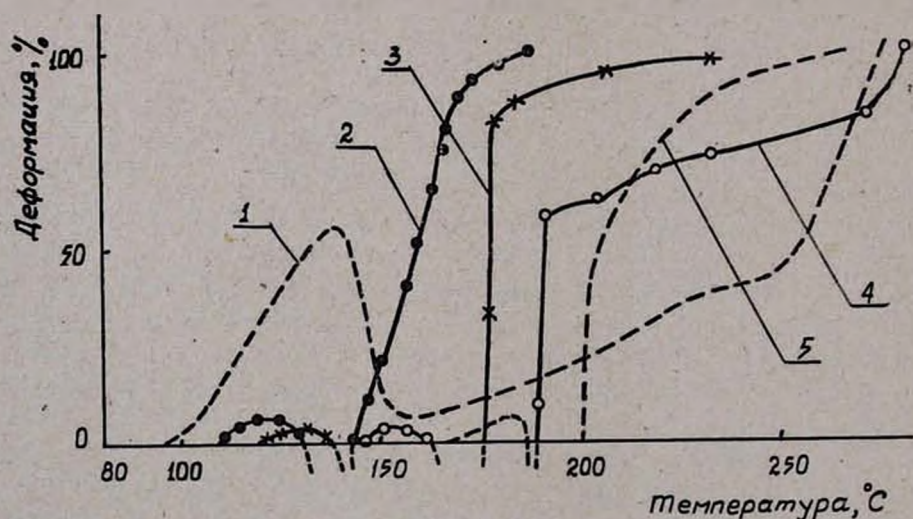


Рис. 2. Термомеханические кривые: 1 — ПДМВЭК статистического сополимера ДМВЭК с МАК, с содержанием ПМАК в вес. %; 2 — 16,5; 3 — 53,2; 4 — 67,8; 5 — ПМАК.

44,8 вес. % ПМАК). Глубина превращения сополимеризации составляла 10%.

Восемь фракций сополимера, полученных дробным осаждением водой из метанольных растворов, имели устойчивый состав (+0,2% по обоим мономерам).

Для сопоставления сополимера с составными гомополимерами синтезированные нами ПДМВЭК и ПМАК также были расфракционированы: первый—на 13 фракций осаждением водой из метанольных растворов, второй—на 11 фракций осаждением диэтиловым эфиром из метанольных растворов.

При измерении вязкостей растворов или средневесовых молекулярных весов наблюдались аномалии (отклонения от прямолинейности) вследствие влияния водородных связей или полиэлектролитных эффектов. Последние были подавлены добавлением необходимых количеств мочевины или соляной кислоты.

Характеристические вязкости $[\eta]$ фракций сополимера и гомополимеров измерялись в трех растворителях: метаноле, этаноле и диметилформамиде при 20°, а средневесовые молекулярные веса—светорассеянием в одном растворителе—метаноле, методом двойной экстраполяции по Зимму. Согласно теории Бенуа, светорассеянием для сополимеров при отсутствии композиционной неоднородности можно измерить истинный молекулярный вес сополимера в одном растворителе, что доказано как теоретически [8—10], так и экспериментально [11]. Согласно теории Штокмайера—Фиксмана, характеристическая вязкость $[\eta]$ связана со средневесовым молекулярным весом полимера $\bar{M}_w$ соотношением [4]:

$$[\eta] \bar{M}_w^{-1/2} = K_\theta + 0,51 \Phi_0 B \bar{M}_w^{1/2},$$

где K_θ — константа Марка-Хаувинка в θ -условиях, $\Phi_0 = 2,7 \cdot 10^{23}$ — постоянная Флори, а параметр B характеризует взаимодействие между полимером и растворителем

$$B = \frac{2\bar{v}^2(1/2 - \chi_1)}{v_1 N_A},$$

где $\bar{v}$ — удельный объем полимера; v_1 — мольный объем растворителя; N_A — число Авогадро; χ_1 — параметр взаимодействия Флори. С другой стороны, невозмущенные размеры $\bar{h}_0$ — расстояния между концами цепей полимера, могут быть получены из соотношения

$$K_\theta = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{3/2}.$$

На рис. 3, 4 и 5 для гомополимеров и сополимера приведены графики в координатах $[\eta] M^{-1/2}$ — $M^{1/2}$, построенные на основе экспериментальных данных табл. 2. В той же таблице приведены значения $\bar{h}_0$ для фракций гомополимеров и сополимера.

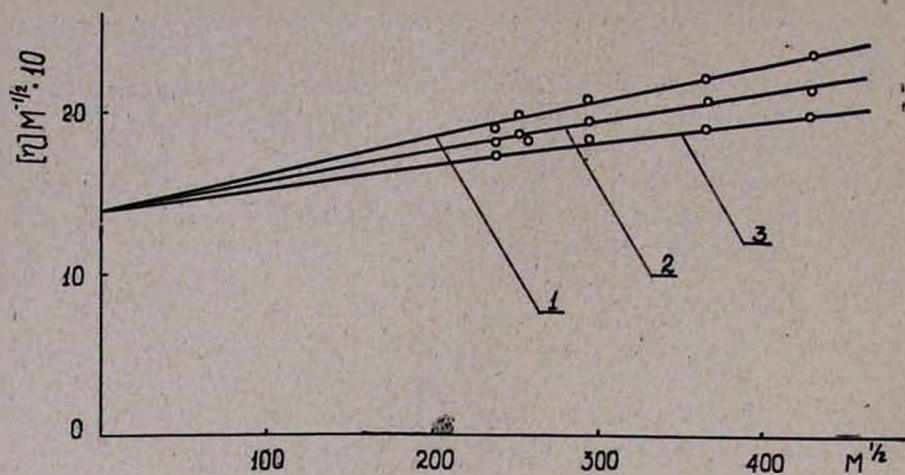


Рис. 3. Зависимость $[\eta] M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ для ПДМВЭК: 1 — в метаноле; 2 — диметилформамиде; 3 — этаноле.

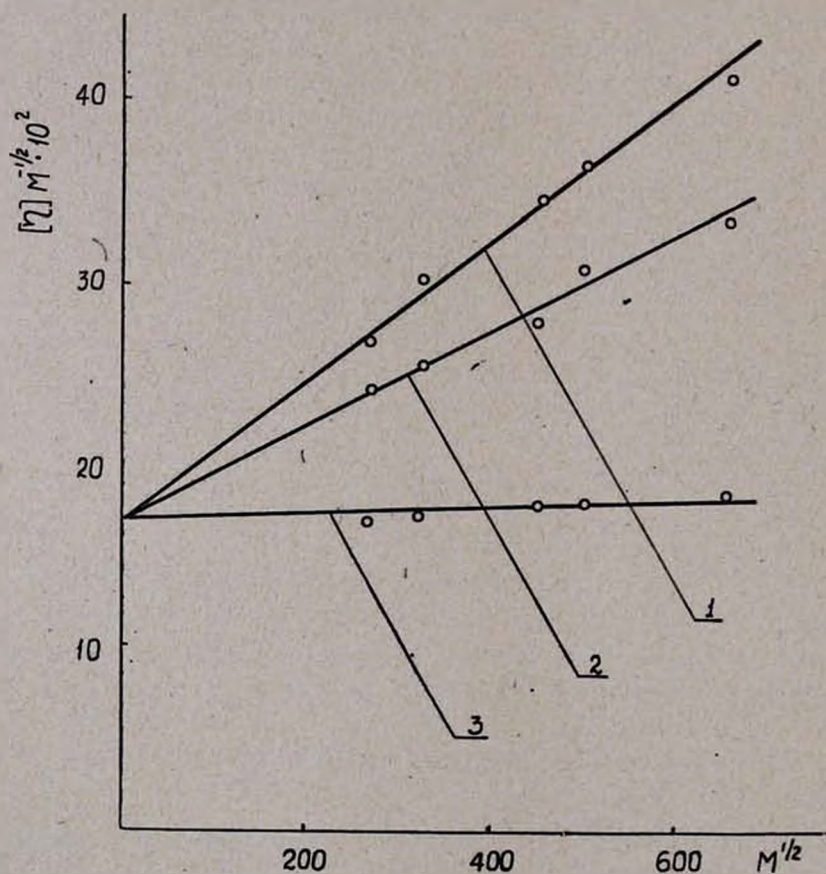


Рис. 4. Зависимость $[\eta] M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ для ПМАК: 1 — в диметилформамиде; 2 — метаноле; 3 — этаноле.

Межконцевые расстояния $\bar{h}_0$ были вычислены на основе значений K_θ (рис. 3, 4 и 5). Как видим, для ПДМВЭК и ПМАК значения K_θ независимы от природы растворителя и, соответственно, равны 0,14 и 0,17. Для сополимера значения K_θ неоднозначны и, в зависимости от растворителя, равны 0,14, 0,10 и 0,075, для метанола, этанола и диметилформамида, соответственно.

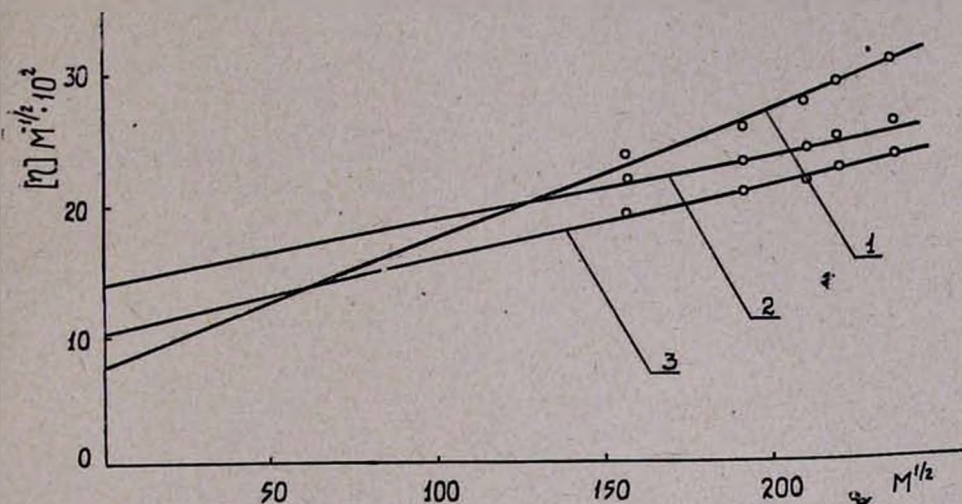


Рис. 5. Зависимость $[\eta] M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ для статистического сополимера ДМВЭК с МАК: 1 — в диметилформамиде; 2 — метаноле; 3 — этаноле.

Так как должна существовать корреляция между невозмущенными размерами макромолекулярных клубков и термодинамическими параметрами взаимодействия между мономерными звеньями типа А и В и между собой и растворителем (χ_{AB} , χ_{AS} , χ_{BS}), нами вычислены эти величины на основе значений V , полученных из угловых коэффициентов линейных зависимостей $[\eta] M^{-1/2} = f(M^{1/2})$. При этом, необходимые для расчета значения удельных объемов полимеров $\bar{v}$ были рассчитаны из измеренных иммерсионным способом удельных весов, которые составляли для ПДМВЭК, ПМАК и сополимера соответственно 0,8163, 1,026 и 0,945 г/см³.

Параметр χ_{AB} был вычислен из значения среднего для сополимера параметра χ , согласно [9]:

$$\chi = \varphi_A \chi_{AS} + \varphi_B \chi_{BS} - \varphi_A \varphi_B \chi_{AB},$$

где φ_A и φ_B — соответственно мол. % звеньев А и В в сополимере. Расчетные данные приведены в табл. 3.

Характерна симбатная зависимость между χ_{AB} для сополимера и $\bar{h}_0$ (ср. табл. 2 и 3). Согласно значениям χ_{AB} , можно классифицировать растворители в ряду метанол > этанол > ДМФ по признаку „качества“. Однако неоднозначность K_θ сополимера и значения $[\eta]$ в

Таблица 2

Молекулярные характеристики фракций сополимера ДМВЭК с МАК
и гомополимеров ПДМВЭК и ПМАК

№ фрак- ций	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{см}^3/\text{г}$			$\bar{M}_n, \text{А}$		
		метанол	этанол	ДМФ	метанол	этанол	ДМФ

Статистический сополимер

1	5,55	0,620	0,560	0,725	155	169	190
2	4,87	0,558	0,500	0,630	144	157	177
3	4,20	0,500	0,450	0,570	134	147	165
4	3,75	0,450	0,395	0,490	127	138	156
5	2,46	0,390	0,355	0,420	103	113	127
6	—	0,345	0,300	0,370	—	—	—
7	—	0,310	0,265	0,340	—	—	—
8	—	0,230	0,195	0,255	—	—	—

ПДМВЭК

Все растворители

3	18,50	1,010	0,840	0,895	342
5	13,30	0,800	0,685	0,755	293
7	8,70	0,605	0,555	0,580	238
8	6,40	0,505	0,480	0,480	203
9	5,75	0,435	0,410	0,415	194

ПМАК

Все растворители

3	42,0	2,150	1,20	2,675	555
5	24,4	1,525	0,92	1,800	424
7	20,0	1,250	0,78	1,540	382
9	11,0	0,850	0,56	0,990	284
10	7,0	0,645	0,23	0,690	227

Таблица 3

Термодинамические параметры взаимодействия χ в ПДМВЭК, ПМАК и
статистического сополимера на их основе

Растворитель	ПДМВЭК			ПМАК			Стат. сополимер		χ_{AB}
	$B \cdot 10^{28}$	$\frac{1}{2} - \chi_{AS}$	χ_{AS}	$B \cdot 10^{28}$	$\frac{1}{2} - \chi_{BS}$	χ_{BS}	$B \cdot 10^{28}$	$\frac{1}{2} - \chi$	
ДМФ	12,30	0,01855	0,4814	28,20	0,0678	0,4322	70,7	0,1442	0,3557
Этанол	9,25	0,01064	0,4893	1,57	0,0029	0,4971	41,7	0,0651	0,4370
Метанол	15,40	0,01235	0,4876	19,75	0,0252	0,4747	96,3	0,0393	0,4606

разных растворителях говорит о невозможности автоматического распространения теории Штокмайера-Фиксмана на сополимеры, что согласуется с выводами других авторов [1]. В связи с этим несомненно, что на невозмущенные размеры сополимеров влияют как параметры χ_{AS} и χ_{BS} , так и диэлектрическая постоянная среды. Этому интересному вопросу уделяется все большее внимание в литературе.

ИК спектральное исследование, снятие термомеханических кривых, вискозиметрирование и светорассеяние растворов полимеров выполнены методами и с использованием приборов, описанных в работах [7,12].

ՀԻՒՐՈՔՍԻԼ ԵՎ ԿԱՐԲՈՔՍԻԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԼՈՒՄԻՆԵՍԵՆՏԻ ՎՏԵՎՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Վ. ՏԱՐՔԵՐ ԼՈՒՄԻՆԵՆՏԻՄ ԴԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԵԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼ—ՄԵՏԱԿՐԻԼԱԹՅՈՒՍԱՏԻՎԻՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱՏՆՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԶԳՐԳՆՎԱԾ ԶԱՓՍԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Շտոկմայերի-Ֆիքսմանի մեթոդով որոշվել են դիմեթիլվինիլէթիլկարբինոլ/մետակրիլաթթու ազեոտրոպ ստատիստիկական համատեղ պոլիմերի և բաղադրիչ հոմոպոլիմերների ֆրակցիաների մակրոմոլեկուլների չգրգռված չափսերը, ինչպես նաև A և B տիպի մոնոմերային օղակների միմյանց և լուծիչի հետ փոխազդեցության պարամետրերը (χ_{AB} , χ_{AS} , χ_{BS}) տարբեր լուծիչներում:

Հոմոպոլիմերների չգրգռված չափսերը կախված չեն լուծիչի բնույթից:

Տարբեր լուծիչներում համատեղ պոլիմերի համար ստացվել են K_0 -ի և $[\eta]$ -ի ոչ միարժեք տվյալներ, որը ցույց է տալիս, որ Շտոկմայեր-Ֆիքսմանի տեսությունը չի կարելի ավտոմատիկ կիրառել համատեղ պոլիմերների նկատմամբ: Այստեղից բխում է, որ համատեղ պոլիմերների չգրգռված չափսերի վրա ազդում են ինչպես χ_{AS} և χ_{BS} պարամետրերը, այնպես էլ միջավայրի դիէլեկտրիկական հաստատունը:

Համատեղ պոլիմերի համար բնորոշ է χ_{AB} -ի և $\bar{h}_0$ -ի զուգահեռ կախվածությունը:

THE STUDY OF HYDROXYL AND CARBOXYL CONTAINING POLYMERS IN SOLUTIONS

V. THE STUDY OF THE UNTURBIDET DIMENSIONS OF CROSS COPOLYMER DIMETHILVINYLETHINYLCARBINOL—METACRYLIC ACID IN DIFFERENT SOLVENTS

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

By Stockmayer- Fixman's method the unturbidet dimensions of the macromolecules of the azeotropic cross copolymer dimethylvinylethynyl-carbinol—metacrylic acid and the interaction parameters (χ_{AB} , χ_{AS} , χ_{BS})

between the monomeric units and the solvent has been determined. It has been found, that the unturbid dimensions of the homopolymers are independent of the nature of the solvents.

The different values of K_θ and $[\eta]$ obtained for the copolymer in different solvents indicates that Stockmayer-Fixman's theory can not be applied. It follows, that the unturbid dimensions of the copolymers are influenced by the parameters χ_{AS} , χ_{BS} and the dielectric constant of the surrounding.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Dondos, H. Benolt, Makromol. Chem., 118, 165 (1968).
2. D. Braun, D. Chaudhari, W. Mächtle, Angew. makromol. Chem., 15, 83 (1971).
3. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
4. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137 (1963).
5. W. Mächtle, Angew. macromol. Chem., 10, 1 (1970).
6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
7. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 23, 905 (1967).
8. W. Bushuk, H. Benolt, C. r., 246, 3167 (1958); Can. J. Chem., 36, 1616 (1958).
9. W. H. Stockmayer, L. D. Moore, J. M. Fixman, B. N. Epstein, J. Polymer. Sci., 16, 517 (1955).
10. J. Mita, J. Chim. Phys., 59, 530 (1962).
11. N. Kambe, J. Mita, Y. Shimura, Rept. Aeronaut. Res. Inst. Univ. Tokyo, 29, № 3, 31—37; J. Polymer. Sci., B2, № 4, 403 (1964).
12. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 24, 593 (1971).