

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ГИДРОКСИЛ- И КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

VI. АГРЕГАЦИЯ И ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В РАСТВОРАХ ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

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

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

Поступило 26 IV 1972

Методами вискозиметрии и светорассеяния исследованы агрегация и водородная связь (ВС) в метанольных растворах узкой фракции полидиметилвинилэтинилкарбинола (ПДМВЭК).

Установлено, что в макромолекулах ПДМВЭК в растворах возникают как внутри-, так и межмолекулярные ВС. В зависимости от степени устранения ВС применением акцептора ВС (NaOH) наблюдался конформационный переход в макромолекулах ПДМВЭК, что подтверждается прохождением через экстремальные значения кривой зависимости характеристических вязкостей и значения размеров макромолекул от степени устранения ВС.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 9.

Обнаружение межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей (ВС) методами вискозиметрии и светорассеяния описано во многих работах [1—3].

Как и следовало ожидать, возникающие вследствие ВС ассоциации макромолекул можно устранить добавлением низкомолекулярного акцептора ВС [2]. Примеры подавления межмолекулярных ВС с убыванием $[\eta]$ и внутримолекулярных ВС с возрастанием $[\eta]$ вследствие появления добавочной гибкости цепей описаны в работе [3] на примере поливинилспирта. Замечено также влияние ВС на постоянную Хаггинса.

Наличие ВС в мономерах карбинолов (в том числе и диметилвинилэтинилкарбиноле) установлено методом ИК спектроскопии [4,5], различие реакционных способностей мономеров карбинолов объяснено влиянием ВС [6]. Замеченные авторами отрицательные значения констант Хаггинса низкомолекулярных фракций ПДМВЭК и аномальные значения асимметрии светорассеяния растворов ПДМВЭК тоже объяснены влиянием ВС [7].

В настоящей работе проведено более подробное изучение ВС макромолекул ПДМВЭК методами вискозиметрии и светорассеяния.

На рис. 1 приведены кривые измерения характеристических вязкостей фракции ПДМВЭК в чистом метаноле и с добавлением в метанольные растворы различных количеств акцептора ВС—едкого натра.

Значения характеристических вязкостей $[\eta]$ и, соответственно, вычисленные значения констант Хаггинса K' приведены в таблице.

Таблица

Результаты измерений $[\eta]$, \bar{M}_w и вычисленных значений k' и r ПДМВЭК в метаноле и с добавлением в метанольные растворы различных количеств NaOH

NaOH/ПДМВЭК, моль/моль	$[\eta]$, дл/г	k'	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	r , Å
0	0,650	0,307	1,33	36,8
0,17	0,600	0,416	—	—
0,25	0,520	0,945	—	—
0,50	0,500	0,640	1,28	0
1,00	0,560	0,314	—	—
1,25	0,570	—	1,22	39,2
1,50	0,560	0,314	—	—
2,50	0,515	0,204	1,25	29,7
3,50	0,515	0,205	—	—

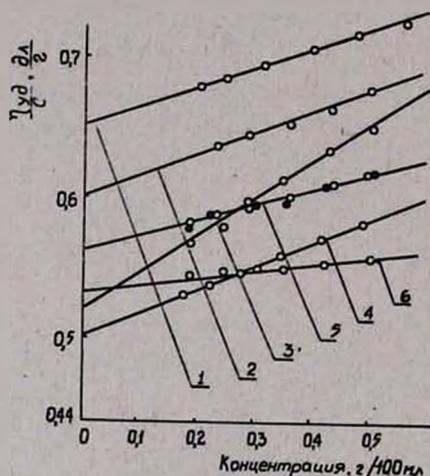


Рис. 1. Зависимость $\eta_{уд}/c = f(c)$ для ПДМВЭК в метаноле при мольных отношениях NaOH/ПДМВЭК: 1—0,02; 2—0,17; 3—0,25; 4—0,5; 5—1,0 и 1,5; 6—2,5.

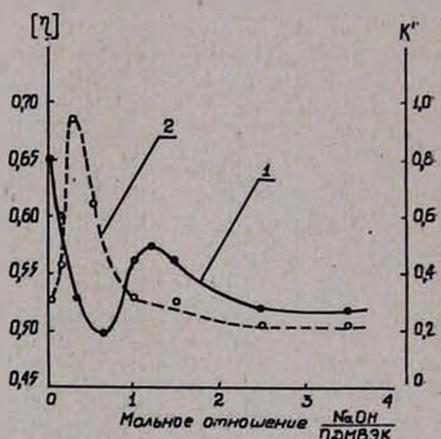


Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ (1) и k' (2) от мольных отношений NaOH/ПДМВЭК.

На рис. 2 приведены построенные на основании данных таблицы кривые зависимостей $[\eta]$ и k' от степени устранения ВС. Как видно из рис. 2 и таблицы значения $[\eta]$ с добавлением NaOH проходят через экстремальные значения, очевидно вследствие того, что сначала разрываются межмолекулярные ВС, что приводит к уменьшению $[\eta]$, а затем внутримолекулярные ВС, вследствие чего $[\eta]$ возрастает. Как видно из рис. 2, значения k' достигают максимума при добавлении

определенного количества NaOH. Любопытно то, что максимальное значение k' достигается в интервале устранения межмолекулярных ВС..

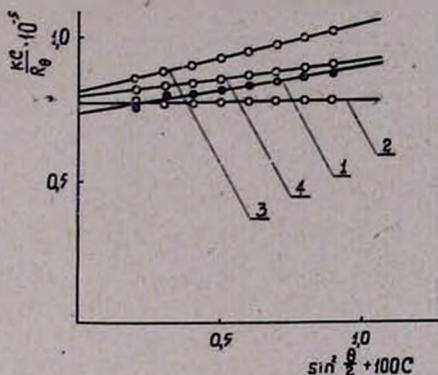


Рис. 3. Зависимость $(kc/R_0)_{c \rightarrow 0}$ от $\sin^2 \frac{\theta}{2} + 100^\circ \text{C}$ в метаноле при мольных отношениях NaOH/ПДМВЭК: 1 — 0,2; 2 — 0,5; 3 — 1,25; 4 — 2,5.

Светорассеянием растворов, по методу двойной экстраполяции Зимма, определены средневесовые молекулярные веса \bar{M}_w и радиусы инерции r цепей макромолекул ПДМВЭК при соответствующих экстремальных значениях $[\eta]$, т. е. в метаноле и с добавлением определенных количеств NaOH. Результаты этих измерений приведены на рис. 3. Значения r были рассчитаны из наклонов S_0 кривых $(kc/R_0)_{c \rightarrow 0}$ и отрезков A_0 , отсекаемых этими кривыми на оси ординат, по зависимости

$$\frac{S_0}{A_0} = \frac{1}{3} r^2 \frac{16\pi^2}{\lambda^3},$$

где λ — длина волны рассеянного света (546 $m\mu$).

Значения \bar{M}_w и r приведены в таблице.

Как видно из результатов этих измерений, \bar{M}_w ПДМВЭК не изменяется, а значения r с изменением $[\eta]$ меняются симбатно. Действительно, минимальным значениям $[\eta]$ соответствуют наименьшие, а максимальным значениям $[\eta]$ — наибольшие значения радиусов инерции, т. е. размеров макромолекул.

Экспериментальная часть

Для измерений использовался образец ПДМВЭК [7]. Измерения $[\eta]$ и \bar{M}_w проводились в условиях изоионного разбавления Палса-Германса [8].

Приборы, методика и условия измерений те же, что и в предыдущих работах авторов (см. например [9]).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Chiang, J. J. Burke, J. O. Threlkeld, T. A. Orofino, J. Phys. Chem., 70, 3591, (1966).
2. H. Morawetz, H. Gobran, J. Polymer Sci. 18, 4556 (1955).
3. Maeda, Kamal, Sekic, Chem. High. Polymer, 15, N 163, 719 (1958); J. Polymer Sci. 35, N 128, 288 (1959).
4. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Т. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 21, 753 (1968).
5. Ф. С. Киноян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 23, 399 (1970).
6. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Ф. С. Киноян, Высокомолекул. соед., 7, 1159 (1965).
7. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 22, 774 (1969).
8. D. T. Pals, J. J. Hermans, J. Polymer Sci., 5, 733 (1950).
9. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 23, 905 (1970).