

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 541.64 + 532.32

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Р. В. ЕГОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 II 2000

Исследованы макромолекулярные и термодинамические параметры поливинилацетата в ацетоне и толуоле с помощью вискозиметрии и светорассеяния. Определены константы K и α уравнения Марка-Куна-Хаувинка в ацетоне и толуоле. Вычислены невозмущенные размеры цепи и вириальные коэффициенты, а также термодинамическое взаимодействие макромолекул в вышеуказанных растворителях. Полученные значения K_θ и $[\eta]_\theta$, а также вычисленные значения $(h^2)^{1/2}$ показывают, что полимерный клубок в θ -условиях в два раза компактнее, чем в хорошем растворителе. В итоге проведенных экспериментов ацетон по сравнению с толуолом признан лучшим растворителем.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 7.

В предыдущих исследованиях по полимеризации винилацетата в некоторых органических и водно-органических средах было показано [1], что с ухудшением термодинамического качества растворителя можно увеличить как скорость процесса, так и ММ полученного полимера. Наблюдаемые эффекты были объяснены конформационными изменениями макрорадикалов, приводящими к затруднению квадратичного обрыва цепей.

Целью настоящей работы было изучение макромолекулярных параметров ПВА и определение термодинамических критериев взаимодействия полимера с двумя органическими растворителями – ацетоном и толуолом. Выбор этих растворителей был обусловлен тем, что они, согласно имеющимся литературным данным, резко отличаются по термодинамическому сродству к ПВА, т.к. в уравнении Марка-Хаувинка показатели α для ацетона при 18-30°C колеблются в пределах 0,67-0,75 [2], а для толуола – 0,51-0,53 соответственно при температурах 25-31°C [2, 3].

Исследованные образцы ПВА были получены полимеризацией ВА, инициированной ДАК в водно-метанольной гомогенной среде при $[ВА] = 6,8$, $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$, $[Н_2О] = 7,4$ моль/л. Полимеризацию проводили до глубоких конверсий (75-80%) в закрытых ампулах при 328°К. Из ацетонового раствора полимер осаждали в воде и высушивали до постоянного веса и той же парой растворителей проводили фракционирование ПВА методом дробного осаждения. Вязкости растворов полимеров измерялись в вискозиметре Уббелоде при 298° К, время истечения ацетона 89, а толуола – 145 с. Измерения светорассеяния растворов ПВА проводились на фотогониодиффузомере “Sofica-4300” при неполяризованном свете с длиной волны 546 нм. Инкремент показателя преломления ПВА в ацетоне $\frac{dn}{dc} = 0,104$ определялся с помощью рефрактометра “ИРФ-23”. Константа Дебая – $K = 7,38 \cdot 10^{-7}$ см²/г·моль.

Первоначально для выделенных шести фракций ПВА из зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$ были определены характеристические вязкости $[\eta]$ в ацетоне и толуоле, а также константы Хаггинса k' по уравнению $\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c + \dots$. Эти значения приводятся в таблице. Там же приведены значения средневесовых ММ ($\overline{M}_w$), определенные по методу светорассеяния в ацетоне, а также значения среднеквадратичных расстояний цепей $(\overline{h}^2)^{1/2}$ фракций ПВА в ацетоне и толуоле, рассчитанные по уравнению Флори-Фокса:

$$[\eta] = \frac{\Phi(\overline{h}^2)^{3/2}}{M_\eta}, \quad (1)$$

где $\Phi = 2,84 \cdot 10^{21}$ дл/г в толуоле. Поскольку в хороших растворителях для большого числа полимеров $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$ дл/г [4], то для ацетона мы воспользовались этой величиной.

Таблица

Вискозиметрические, термодинамические и молекулярные параметры фракций ПВА в ацетоне и толуоле

Фракции	Масса фракций	$\overline{M}_w \cdot 10^{-5}$	В ацетоне			В толуоле		
			$[\eta]$ дл/г	k'	$(\overline{h}^2)^{1/2}$ Å	$[\eta]$ дл/г	k'	$(\overline{h}^2)^{1/2}$ Å
1	0,54	3,64	1,075	0,32	570	0,74	0,49	450
2	0,82	2,50	0,78	0,40	444	0,58	0,38	366
3	0,35	1,82	0,64	0,28	381	0,45	0,68	295
4*	3,0	2,22	0,625	0,41	374	0,48	0,53	313
5	0,67	1,43	0,53	0,48	323	0,42	0,45	268
6	0,305	1,0	0,41	0,396	270	0,305	0,80	212,5
7	0,15	0,513	0,25	0,246	183	0,215	0,77	158

* нефракционированный образец

Анализ данных таблицы показывает, что характеристическая вязкость, значения $\overline{M}_w$, а также размеры полимерных клубков $(\overline{h}^2)^{1/2}$ фракций закономерно уменьшаются, при этом значения $[\eta]$ и $(\overline{h}^2)^{1/2}$ в толуоле всегда

меньше, чем в ацетоне. Что касается константы Хаггинса, то, если не учитывать незначительных отклонений для некоторых фракций, в среднем их значения в толуоле значительно выше, чем в ацетоне. Это свидетельствует о разных взаимодействиях растворителей с полимером. Следует отметить, что значения k' выше 0,5 соответствуют слабым, а меньшие значения – сильным взаимодействиям.

По данным таблицы из зависимости $\lg[\eta]=f(\lg \overline{M}_w)$ (рис. 1) были вычислены эмпирические константы k и α в уравнении Марка-Хаувинка при температуре 298° К в ацетоне и толуоле. Полученные зависимости выражаются уравнениями:

$$\begin{aligned} [\eta] &= 0,73 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0,75} \text{ ПВА в ацетоне,} \\ [\eta] &= 1,84 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0,65} \text{ ПВА в толуоле, } T = 298^\circ \text{ К.} \end{aligned}$$

Значения (в ацетоне и толуоле (0,75 и 0,65) говорят о значительной термодинамической гибкости цепи ПВА в ацетоне по сравнению с толуолом. Значения k и α в ацетоне в пределах точности удовлетворительно совпадают с литературными данными [2]. Между тем, из того же источника [2, 3] комбинация значений k и α для ПВА в толуоле не совсем точно отражает зависимость $[\eta]$ от $\overline{M}_w$. Поэтому, на наш взгляд, полученные нами значения могут дополнить и уточнить уже имеющиеся данные по ПВА, полученные в определенных условиях.

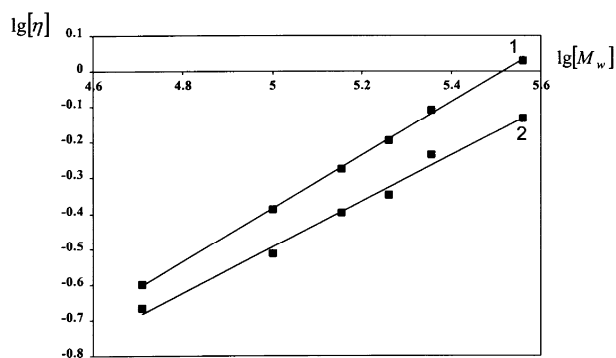


Рис.1. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ от $\overline{M}_w$ для фракций ПВА в: 1 – ацетоне, 2 – толуоле. $T = 298^\circ \text{ К}$.

Для установления условий, позволяющих оценить истинные молекулярные параметры полимерной цепи, мы воспользовались теорией Штокмайера-Фиксмана (5), выражающейся уравнением:

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0,51\Phi B_2 M^{1/2}.$$

Экстраполяция зависимостей $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ в ацетоне и толуоле позволила рассчитать параметр K_θ (рис. 2). Характерно, что кривые отсекали почти равные отрезки ($7,24$ и $7,5 \cdot 10^{-4}$), и среднее значение $K_\theta = 7,4 \cdot 10^{-4}$ в пределах ошибки почти совпадает с литературными данными [5] – $K_\theta = 9,3 \cdot 10^{-4}$.

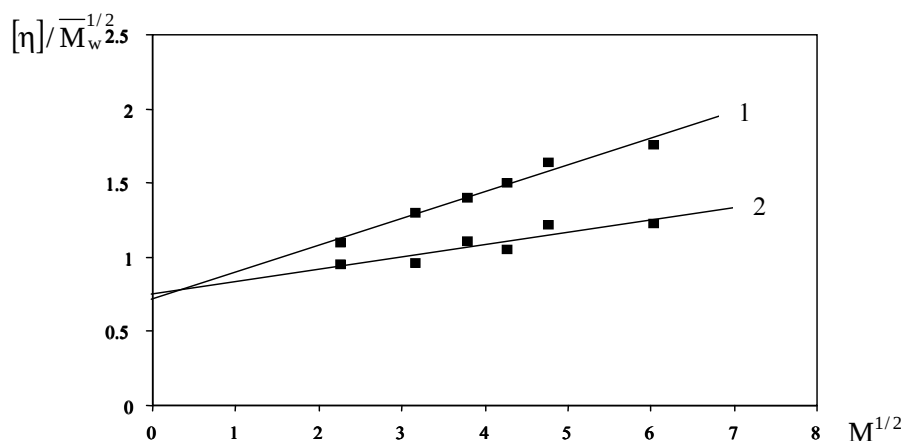


Рис. 2. Зависимость $\eta / \overline{M}_w^{1/2}$ от $(\overline{M}_w)^{1/2}$ для фракций ПВА в: 1 – ацетоне, 2 – толуоле. $T=298^\circ \text{ K}$.

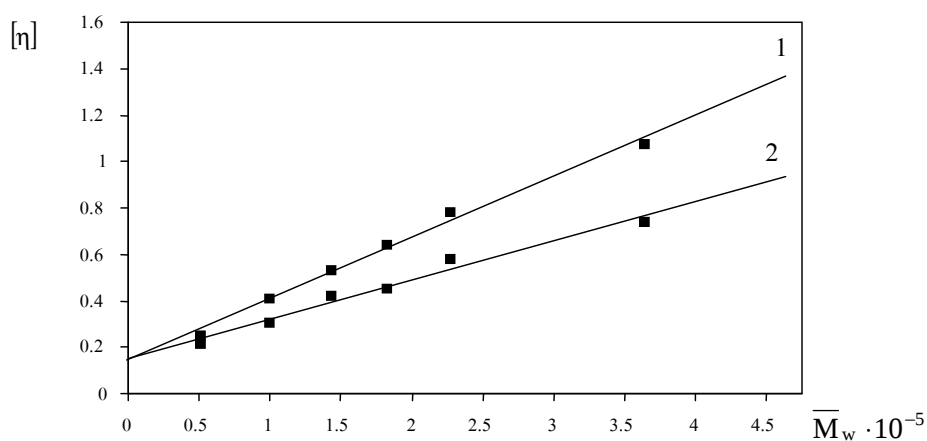


Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ от $\overline{M}_w$ для фракций ПВА в: 1 – ацетоне, 2 – толуоле. $T=298^\circ \text{ K}$.

По эмпирическому уравнению:

$$[\eta] = [\eta]_0 + 0,5A_2M$$

по зависимости $[\eta]=f(M)$ (рис. 3) было определено значение $[\eta]_0$. В ацетоне и толуоле оно оказалось почти одинаковым $[\eta]_0=0,15$. Это значение несколько выше по сравнению со значением $[\eta]_0=0,093$ при $T=302 \text{ K}$ где для ПВА в качестве θ -растворителя использовался этил-*n*-бутилкетон [6]. И если учесть температурную разницу, то полученное нами значение $[\eta]_0$ можно считать вполне удовлетворительным.

Значения K_θ и $[\eta]_\theta$ позволили определить размеры макромолекул, не возмущенных эффектом исключенного объема. С использованием данных вискозиметрии и светорассеяния в ацетоне для нефракционированного образца ПВА $\overline{M}_\eta = 1,76 \cdot 10^5$, $\overline{M}_w = 2,25 \cdot 10^5$, было определено среднеквадратичное расстояние цепи по формуле $K_\theta = \Phi(h^2 / \overline{M}_w)^{3/2}$ и по уравнению (1): в θ -условиях оно составило 210, по Штокмайеру-Фиксману – 333, по уравнению Флори – 374.

Сравнение этих величин показывает, что полимерный клубок в θ -условиях почти в 1,8 раза компактнее, чем в хорошем растворителе (ацетон). Между тем, небольшая разница среднеквадратичных расстояний, вычисленных разными методами, объясняется различными усреднениями параметров, используемых при этих двух методах. Кривая ММР приведена на рис. 4.

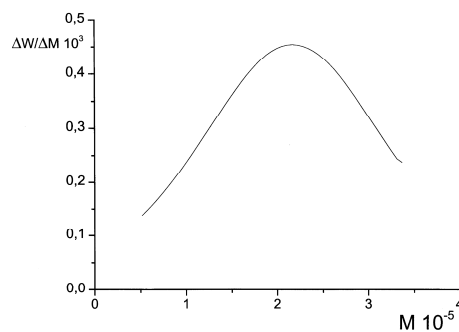


Рис. 4. Дифференциальная кривая ММР нефракционированного образца ПВА.

По данным рис. 3 были вычислены также вторые вириальные коэффициенты A_2 в двух растворителях: в ацетоне $A_2 = 5,27 \cdot 10^{-4}$, в толуоле $A_2 = 3,4 \cdot 10^{-4}$, что свидетельствует о качестве ацетона как растворителя для ПВА. Это подтверждается также из зависимости $\eta / \overline{M}_w^{1/2} = ((\overline{M}_w)^{1/2})$ (рис. 2), где угловые коэффициенты кривых тождественны термодинамическому взаимодействию полимера с растворителем. В случае ацетона параметр B_2 ощутимо (в 2,1 раза) больше, чем в толуоле.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԵՎ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԻՉՆԵՐԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ

Ջուր-մեթանոլային միջավայրում ստացված պոլիվինիլացետատը ենթարկվել է ֆրակցիոնացման: Ստացված ֆրակցիաների համար որոշվել են միջին կշռային մոլեկուլային զանգվածը, ացետոնում, բնութագրական մածուցիկությունը, Մարկ-Կուն-Հաուվինկի հավասարման հաստատունները, K ու α ացետոնում և տոլուոլում: Լուսացրման և մածուցիկության չափման տվյալների հիման վրա որոշվել են պոլիմերային շղթայի միջին քառակուսային հեռավորությունները, Հազինսի հաստատունն ու երկրորդ

վիճակ գործակցի արժեքները, ինչպես նաև գնահատվել է պոլիմերի նկատմամբ լուծիչի թերմոդինամիկական խնամակցությունը:

MOLECULAR AND THERMODYNAMIS CHARACTERISTICS OF POLYVINYLACETATE IN SEVERAL ORGANIC SOLVENTS

R. V. YEGHOYAN

The aim of the present research is to study the macromolecular parameters of polyvinylacetate (PVC) and to determine the thermodynamic criteria of interaction between the polymer and two organic solvents – acetone and toluene. The average weight MM, $\overline{M}_w$, in acetone, the characteristic viscosity $[\eta]$ and the constants of Huggins – k' , in acetone and toluene as well as root-mean-square dimensions of the chains, $(\overline{h}^2)^{1/2}$, for 6 fractions of PVC were determined via the method of light scattering.

The empirical constants of K and α for Mark-Kuhn-Houwink equation were calculated from the relation $\lg[\eta] = f(\lg \overline{M}_w)$, which can be expressed by:

$$[\eta] = 0,73 \cdot 10^{-4} M^{0,75} \text{ in acetone,}$$

$$[\eta] = 1,84 \cdot 10^{-4} M^{0,65} \text{ in toluene, } T=298 \text{ K.}$$

The values of α testify the remarkable flexibility of PVC chain in acetone in comparison with toluene. Besides, the data on K and α in toluene, available in literature, do not express the dependence $[\eta]$ upon M_η precisely, so new data obtained from this work might be more accurate. The determined values of K_θ and $[\eta]_\theta$, and the calculated value of $(\overline{h})_\theta^{1/2}$ (equal to 210Å) show that the polymer ball is twice more compact in θ -conditions than in a good solvent. The calculated 2nd virial coefficients – A_2 in acetone, $A_2 = 5,27 \cdot 10^{-4}$, and in toluene, $A_2 = 3,4 \cdot 10^{-4}$, also speak of acetone as of a good solvent for PVC.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Егоян Р.В., Григорян В.В., Симонян Л.Х. // Высокомогл. соедин., Б., 1988, т. 30, № 1, с. 8.
- [2] Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров, Киев, 1971.
- [3] Moore W.R., Murphy M. // J. Polymer Sci., 1962, v. 56, p. 519.
- [4] Flory P.J. Principles of the Polymer Chemistry, Ithaca, New York, Cornell Univ. Press, 1953.
- [5] Stockmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. C, 1963, v. 1, p. 137.
- [6] Matsumoto M., Ohyanagi Y. // J. Polymer Sci., 1961, v. 50, p. 1.
- [7] Kurata M., Stockmayer W.H. // Forsch. Hochpolymer, Forsc h, 1963, v. 3, p. 196.