

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ГИДРОКСИЛ- И КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

III. СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЕ НАБУХАНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛ—МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван),
Ереванский политехнический институт

Поступило 3 VII 1970

Методом светорассеяния в трех растворителях определен средневесовой молекулярный вес привитого сополимера полидиметилвинилэтилкарбинол—метакриловая кислота, содержащего 54 вес. % привитых цепей. Измерением вязкости растворов изучено полиэлектролитное набухание сополимера в бинарных растворителях метанол—вода. Показано, что, вследствие двойной роли воды в исследованных системах (осадителя для поликарбинольного скелета и среды диссоциации для поликислотных ветвей), значения приведенных вязкостей растворов привитого сополимера в зависимости от состава бинарного растворителя проходят через экстремальные точки. Этому способствуют также разные качества воды и метанола как растворителей гомополимеров, составляющих привитый сополимер.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Поведение привитых сополимеров полиэлектролитного характера в растворах почти не изучено. Представлялось интересным исследование структуры и полиэлектролитных свойств привитого сополимера полидиметилвинилэтилкарбинол—метакриловая кислота, синтезированного разработанным нами способом [1]. Был исследован привитый сополимер (ПС), содержащий 54 вес. % полиметакриловой кислоты. Такое содержание ПМАК недостаточно для солюбилизации не растворимого в воде полидиметилвинилэтилкарбинольного (ПДМВЭК) скелета ПС, вследствие чего последний не растворяется в воде. Нами были найдены только три растворителя для ПС—метанол, этанол и диметилформамид. Диссоциация и полиэлектролитное набухание отчетливо заметны лишь в бинарных смесях указанных растворителей с водой. В частности мы остановились на системе метанол—вода; при этом верхний предел содержания воды ограничивается составом бинарной смеси, при котором ПС осаждается. Зависимость приведенных оптических и гидродинамических параметров растворов ПС в безводных растворителях линейна. Это позволило нам измерением света, рассеянного растворами ПС в указанных трех растворителях, определить истинный средневесо-

вой молекулярный вес $\overline{M}_w$ ПС на основе экспериментальных, кажущихся величин $\overline{M}_{w \text{ каж.}}$. Согласно теории рассеяния света растворами сополимеров [2]

$$\overline{M}_{w \text{ каж.}} = \overline{M}_w + 2P \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0} + Q \left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0} \right)^2,$$

где ν_A , ν_B и ν_0 — инкременты показателя преломления $\frac{\partial n}{\partial c}$ соответственно гомополимеров, мономеров А, В и сополимера данного состава в данном растворителе. P и Q являются мерой дисперсности сополимера по массе или композиции.

Измеренные значения ν_A (ПДМВЭК), ν_B (ПМАК), ν_0 и соответственно вычисленные величины $\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0} \right)$ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Рефрактометрические данные привитого сополимера
в разных растворителях

Растворитель	n_D^{20}	ν_A	ν_B	ν_0	$\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0}$
Метанол	1,32801	0,175	0,213	0,1954	-0,1945
Этанол	1,36278	0,157	0,133	0,1440	0,1667
Диметилформамид	1,42922	0,085	0,071	0,0766	0,1432

При измерении светорассеяния методом асимметрии в растворителях, в которых полиэлектролитные эффекты (ПЭ) не проявляются, в нашем случае с хорошей аппроксимацией могут быть применены табулированные для клубков факторы внутренней интерференции P_{90}^{-1} .

В таблице 2 приведены вычисленные по данным таблицы 1 константы Дебая K для различных растворителей (при длине волны падающего света 436 $m\mu$), измеренные отношения $(KC/R_{90})_{c \rightarrow 0}$, характеристические асимметрии $[Z]$, а также значения P_{90}^{-1} и $\overline{M}_{w \text{ каж.}}$.

Таблица 2

Светодисперсионные параметры привитого сополимера
в разных растворителях

Растворитель	$K \cdot 10^7$	$\left(\frac{KC}{R_{90}} \right)_{c \rightarrow 0}$	$[Z]$	P_{90}^{-1}	$\overline{M}_{w \text{ каж.}} \cdot 10^{-6}$
Метанол	6,13	$0,20 \cdot 10^{-5}$	2,02	1,840	0,93
Этанол	3,58	$0,158 \cdot 10^{-5}$	1,84	1,642	1,04
Диметилформамид	0,99	$0,176 \cdot 10^{-5}$	1,95	1,785	1,01

Совместным решением трех уравнений $\bar{M}_{w \text{ каж.}} = f\left(\frac{v_A - v_B}{v_0}\right)$ были получены значения $\bar{M}_w = 0,887 \cdot 10^6$, $P = 0,2 \cdot 10^6$ и $Q = 3,31 \cdot 10^6 \cdot \bar{M}_w$ для ПДМВЭК (скелета прививки), измеренный двойной экстраполяцией по Зимму, составлял $2,56 \cdot 10^5$.

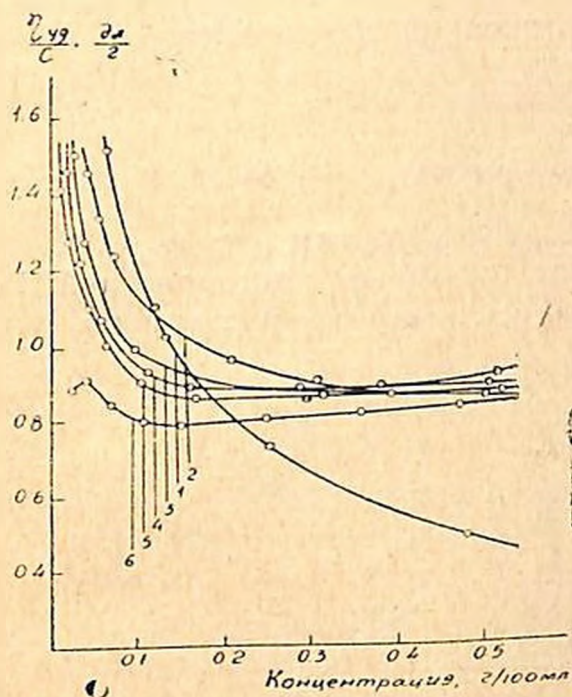


Рис. 1. Зависимость $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$ для ПМАК при объемных процентах воды в смесях метанол—вода: 1 — 100; 2 — 41; 3 — 23,1; 4 — 16,8; 5 — 9,1; 6 — 0.

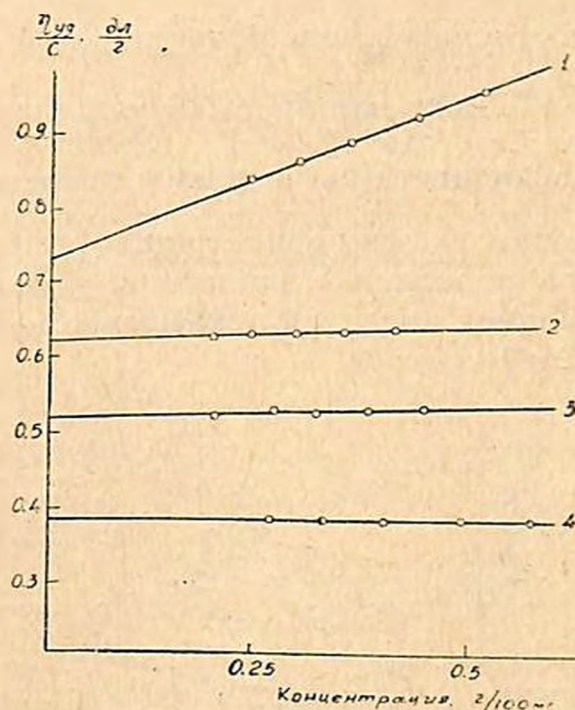


Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$ для ПДМВЭК при объемных процентах воды в смесях метанол—вода: 1 — 0; 2 — 9,1 и 10,7; 3 — 23,1; 4 — 28,6.

В литературе имеются данные по поведению неполиэлектrolитных сополимеров в смешанных растворителях [3—6]. Для изучения полнэлектrolитного набухания ПС прежде всего необходимо было изучить гидродинамическое поведение составных гомополимеров ПДМВЭК и ПМАК в метаноле, воде и в их разных смесях. При этом необходимо оценить растворитель с термодинамической стороны («качество» растворителя) и с точки зрения возбуждения электростатических сил вдоль полиэлектrolитных цепей (диссоциация). При этом разбавление растворов смешанными растворителями метанол—вода постоянного состава в пределах одного опыта обеспечивало проявление ПЭ только за счет «разрежения» облака противоионов. Рисунок 1 показывает, что с термодинамической точки зрения метанол для ПМАК лучший растворитель, чем вода. Несмотря на явно выраженный ПЭ в воде, лишь при концентрациях меньше 0,2 г/100 мл вязкость водных растворов больше вязкости метанольных растворов.

Как и следовало ожидать, введение воды в растворы ПДМВЭК в метаноле закономерно уменьшает вязкость вследствие ухудшения растворителя и сворачивания клубков макромолекул ПДМВЭК (рис. 2).

При изучении вязкостей растворов ПС ярко выражается двойная роль воды в смесях метанол—вода, где вода, с одной стороны, уменьшает вязкость сворачиванием ПДМВЭК-ного скелета, с другой, увеличивает вязкость вследствие ПЭ. Эти конкурентные факторы, приводят к прохождению вязкости через экстремальные значения в узком интервале соотношений вода—метанол. Другим следствием является неприменимость уравнения Фуюсса и нарушение линейной зависимости $\frac{C}{\eta_{уд}}$ от $C^{1/2}$ даже для явно ПЭ участков графиков на рисунке 3. Для большей наглядности на рисунке 4 приведена зависимость $\frac{\eta_{уд}}{C}$ от состава растворителя при концентрации ПС 0,4 г/100 мл (по данным рис. 3). Уверенное подавление ионизации подкислением бинарных растворителей 1*n* соляной кислотой показывает, как ожидалось, выпрямление кривых (кр. 12 и 13 рис. 3).

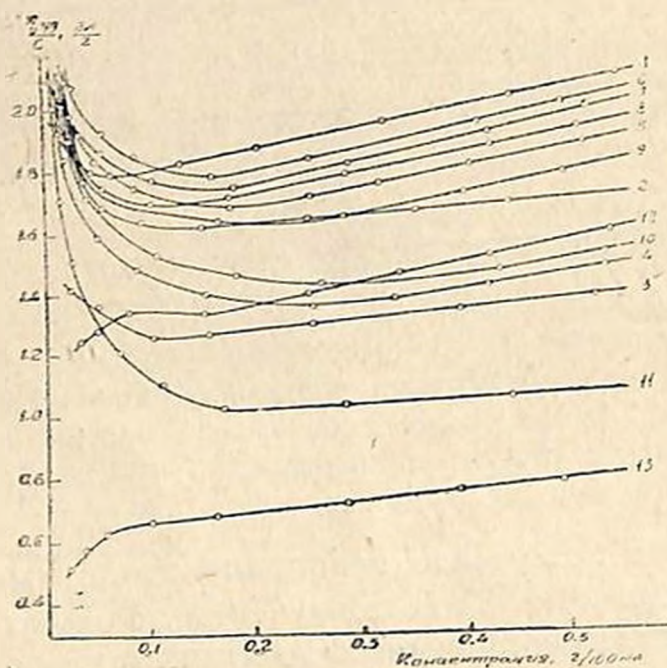


Рис. 3. Зависимость $\eta_{уд}/C = f(C)$ для привитого сополимера при объемных процентах воды в смесях метанол—вода: 1 — 0; 2 — 4,75; 3 — 9,1; 4 — 9,5; 5 — 9,9; 6 — 10,7; 7 — 13; 8 — 16,8; 9 — 23,1; 10 — 28,6; 11 — 35,4; 12 — 28,6 (1*n* HCl); 13 — 33,2 (1*n* HCl).

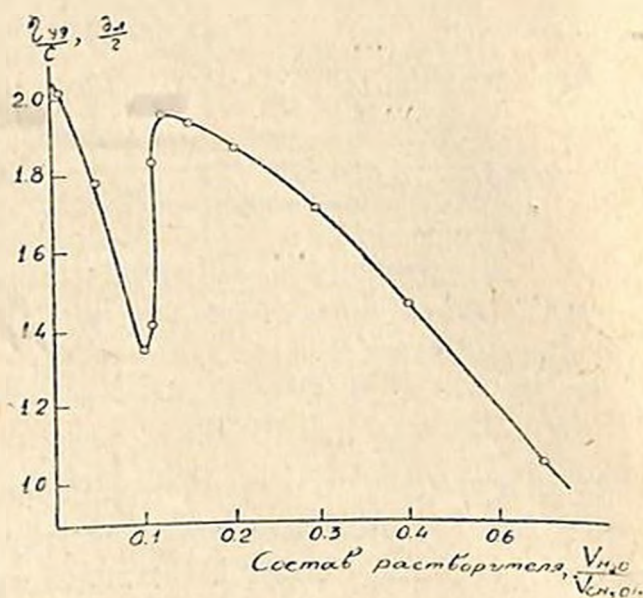


Рис. 4. Зависимость $\eta_{уд}/C$ от состава бинарного растворителя метанол—вода при концентрации привитого сополимера 0,4 г/100 мл.

Конечно было бы желательно непосредственно определить размеры макромолекул ПС в смешанных растворителях оценкой радиуса инерции. Такая попытка сделана Орофино и Флори [7] для определения изменения радиуса инерции ПМАК в водных растворах в присутствии солей при разных ионных силах по угловой зависимости рассеянного света на графиках двойной экстраполяции к координатам $\left(\frac{KC}{R_0}\right)_{c \rightarrow 0}$.

$= f\left(\sin^2 \frac{\theta}{2}\right)$. Однако при малых ионных силах отклонения от линейности настолько значительны, что экстраполяция становится очень неопределенной и данные трудно интерпретируются.

В нашем случае возможность такой, хотя бы приближенной оценки размеров исключается, по крайней мере, по трем причинам: а) обязательное применение бинарного растворителя представляет большие теоретические и экспериментальные трудности [8]; б) в разных бинарных смесях радиусы инерции получаются кажущимися, как и отрезки $1/M_w$ на основе которых они вычисляются; в) уверенная экстраполяция к нулевому углу требует применения больших ионных сил растворов, параллельно которым погашается вклад ПЭ набухания в изменении размеров макромолекул.

Экспериментальная часть

Синтезированный указанным в [1] способом ПС дважды осаждался в 10-кратном объеме воды, промывался водой на стеклянном фильтре и высушивался до постоянного веса.

Вязкости растворов определялись вискозиметром типа Уббелоде при 20°. Для измерения инкрементов показателей преломления (на рефрактометре ИРФ-23) использовались растворители одинаковых партий. Использованная посуда, а также кюветы для светорассеяния обеспыливались конденсацией паров растворителей, а последние очищались и обеспыливались перегонкой. Растворы полимеров отфильтровывались через стеклянные фильтры Шотта № 5. Чистота растворителей проверялась отсутствием асимметрии индикатрисы светорассеяния под углами 45 и 135°. Измерение светорассеяния растворов производилось фотоэлектрическим нефелометром ФПС-1 конструкции ЦКБ АН СССР.

ՀԻՊՐՈԲՄԻԼ ԵՎ ԿԱՐԲՈԲՄԻԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԳՏՆՎՈՂ
ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

III. ՊՈԼԻՄԵՐԵԼԵԿԹՐԵԼԵՆԻԿԱՐԲՈՆ-ՄԵՏԱԿՐԻԱԹՅՈՒ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՀԱՄԱՏԵՂ
ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԼՈՒՍԱՑՐՈՒՄԸ ԵՎ ՊՈԼԵԼԵԿՏՐԱԼԻՏԱՅԻՆ ՈՒՌՉՈՒՄԸ

Վ. Հ. ԳԱՆԻՍՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ Ե Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ս. մ փ ո փ ո լ մ

Ըստ Բենուայի տեսության պատվաստված համատեղ պոլիմերի թվացող միջին կշռային մոլեկուլային կշիռները որոշվել են լուսացրման եղանակով, երբ լուծիչներում (մեթանոլ, էթանոլ, դիմեթիլֆորմամիդ): Այդ տվյալների հիման վրա որոշվել է համատեղ պոլիմերի միջին կշռային մոլեկուլային կշիռը: Մեթանոլ-ջուր երկապի խառնուրդներում, որոնց մեջ մակրոմոլեկուլների չափսերը փոփոխվում են՝ կախված այդ խառնուրդների կազմից, մաժուցիկու-

թյան շափման միջոցով ուսումնասիրված է նաև պատվաստված համատեղ պոլիմերի պոլիէլեկտրալիտային ուղղումը:

Գտնվել է, որ ջրի երկակի դերի հեռեանքով (նստեցուցիչ՝ պոլիկարբինոլային կմախքի համար և դիսոցման միջավայր՝ պոլիթթվային ճյուղերի համար), կախված երկակի լուծիչի կազմից, համատեղ պոլիմերի բերված մածուցիկություններն անցնում են էքստրեմալ արժեքների վրայով:

Քննարկվում են նաև պոլիէլեկտրալիտային բաղադրիչ պարունակող համատեղ պոլիմերի շափսերի որոշման հետ կապված մի քանի հարցեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 23, 905 (1970).
2. W. Bushuk, H. Benoit, C. r., 246, 3167 (1958); Can. J. Chem., 36, 1616 (1958).
3. J. Gallot, M. Leng, H. Benoit, P. Rempp, J. chem. phys., 59, 1093 (1962).
4. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, J. chim. phys., 62, 821 (1965).
5. D. Froelich, H. Benoit, Makromolek. Chem., 92, 224 (1966).
6. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., 4, 116 (1962).
7. T. A. Orofino, P. J. Flory, J. Phys. Chem., 63, 283 (1959).
8. E. F. Casassa, H. Eisenberg, J. Phys. Chem., 64, 753 (1960).