

Размер области десятипроцентного согласования двух вариантов расчета существенно различается для разных термодинамических функций; наибольшую область имеет энтропия и наименьшую — приведенная энтальпия.

Список литературы

1. Зайцев А. А., Демин С. Н. // Исследование структуры и энергетики молекулы. Иваново, 1986. С. 39.
2. Мосин А. М., Шаулов Ю. Х., Михайлов А. М. // Журн. физ. хим. 1971. Т. 46. № 12. С. 3057.
3. Годнев И. Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М., 1956.

УДК 678.744:532.771/541.24

В. М. СИДЕРКО, Н. В. КЛЫГО

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИКАПРОАМИДА С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Структура полимерных материалов закладывается в растворах, из которых они формируются. Поэтому детальное изучение свойств растворов имеет первостепенное значение [1].

Растворы привитых и блок-сополимеров имеют ряд особенностей: конформация их макромолекул существенно зависит от специфического взаимодействия входящих в них компонентов друг с другом и с молекулами растворителя, особенно если он является смешанным [2].

Ранее были изучены гидродинамические свойства привитых сополимеров поликапроамида (ПКА) с полистиролом, полиметилметакрилатом (ПММА) и полиметакриловой кислотой в смешанных растворителях [3, 4]. Целью данной работы явилось исследование гидродинамических свойств разбавленных растворов привитых сополимеров ПКА — полиакриловая кислота (ПАК) и ПКА — ПММА в смешанных растворителях с участием муравьиной кислоты.

Таблица 1

Условия синтеза и характеристика привитых сополимеров ПКА — ПММА

ММА, моль/л	Инициатор	Инициатор, ммоль/л	Амин	Амин, ммоль/л	Температура, °С	Время реакции, ч	Степень прививки ПММА, мас. %	Мас. % ПММА в сополимере	Молекулярная масса привитых цепей, $\times 10^{-3}$
4,7	ПБ	19	ДМА	19	30	24	25,5	20,3	8,1
4,7	ПБ	19	ДМА	2,9	30	24	32	24,2	28
4,7	ПЛ	11,2	ДМА	33,6	30	24	58	36,7	6,3
4,7	ПБ	19	ТЭА	57	30	24	66	39,7	8,1
2,7	ПСА	11	—	—	70	4	75,4	42,8	3,6
4,7	ПБ	19	ДМА	6,3	30	24	108	51,8	4,9
4,7	ПЛ	5,6	ДМА	11,2	30	24	144	59	2,4
4,7	ПБ	19	ДМА	19	30	24	170	62,9	6,3
4,7	ПБ	19	ДЭАЭ	57	30	24	274	73,2	7,0
4,7	ПБ	19	ТЭА	76	30	24	365	78,5	8,1
0,9	ПБ	6,1	ДМА	12,2	60	4	11,2	10,1	5,0
0,9	ПБ	6,1	—	—	60	4	34,5	25,6	8,0

Примечания: ПБ и ПЛ — пероксиды бензонла и лаурилла; ПСА — персульфат аммония; ДМА — диметиланилин; ТЭА — триэтанолламин; ДЭАЭ — диэтиламиноэтанол. Растворитель — метанол. Модуль ванны 24 (1—4, 6—10), 28 (5), 20 (11, 1).

Методика синтеза привитых сополимеров ПКА — ПММА по радикальному механизму описана в работе [3]. В зависимости от условий реакции были получены сополимеры с содержанием привитого ПММА от 10 до 78,5 мас. %. Данные по синтезу и характеристике привитых сополимеров представлены в табл. 1.

Таблица 2

Условия синтеза и характеристика привитых сополимеров ПКА — ПАК

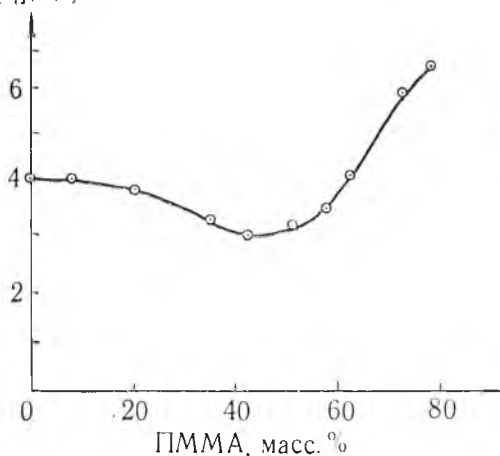
Растворитель	Степень прививки, мас. %	Мас. % ПАК в сополимере
вода: метанол = 1 : 1, 25 (по объему)	8,4	7,8
вода	18,7	15,7
метанол	26,3	20,8
вода: метанол = 1 : 1	31,5	23,8
вода	53,9	35
метанол	62,2	38,3
вода: диметилформамид = 1 : 1	14	12,8

Примечания: Масса капронового волокна 10 г (1—3) и 1 г (4—6). Модуль ванны 25 (1—3) и 50 (4—7). [АК] = 1,47 моль/л. [ПСК] = 7,4 ммоль/л. Время реакции 4 ч. Температура 70 °С.

При синтезе привитых сополимеров ПКА — ПАК в качестве инициатора применяли персульфат калия (ПСК). Условия синтеза и характеристика сополимеров приведены в табл. 2. Как видим, увеличение модуля ванны приводит к возрастанию степени прививки. В среде метанола получен сополимер со степенью прививки 62,2 мас. %. Это обусловлено, вероятно, увеличением степени набухания капронового волокна в этом растворителе, что облегчает доступ мономера к нему и повышает содержание привитого полимера [5]. Синтезированные образцы содержат от 7,8 до 38,3 мас. % ПАК.

На рис. 1 представлена зависимость значения характеристической вязкости растворов ПКА и его привитых сополимеров от содержания ПММА в сополимере (растворителем служила муравьиная кислота с плотностью 1,201 г/см³). Как видим, при небольшом содержании ПММА характеристическая вязкость растворов сополимеров мало отличается от ее значения для ПКА даже при большой молекулярной массе привитого ПММА. Это свидетельствует о том, что размеры макромолекул существенно не различаются.

[η], дл/г



[η], дл/г

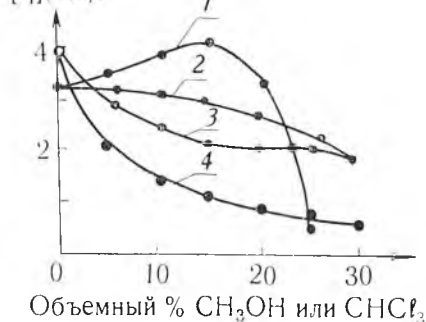


Рис. 1. Значения характеристической вязкости растворов привитых сополимеров ПКА — ПММА в муравьиной кислоте при различном содержании привитого полимера

Рис. 2. Влияние состава смешанного растворителя муравьиная кислота — хлороформ (кривые 1, 3) и муравьиная кислота — метанол (кривые 2, 4) на значение характеристической вязкости растворов ПММА с молекулярной массой $8,1 \cdot 10^5$ (кривые 1, 2) и ПКА с молекулярной массой $2,1 \cdot 10^4$ (кривые 3, 4)

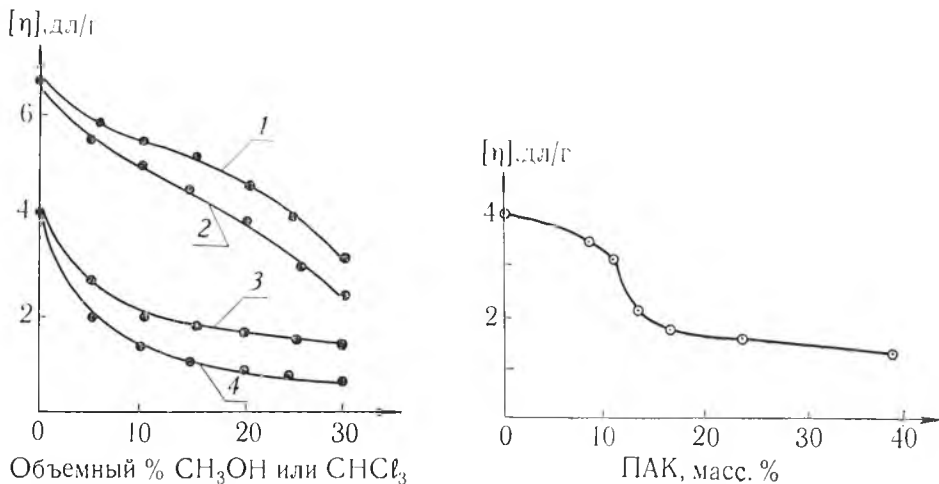


Рис. 3. Влияние состава смешанного растворителя муравьиная кислота — хлороформ (кривые 1, 3) и муравьиная кислота — метанол (кривые 2, 4) на значение характеристической вязкости растворов привитых сополимеров ПКА—ПММА с содержанием последнего 78,5 (кривые 1, 2) и 20,3 мас. % (кривые 3, 4)

Рис. 4. Влияние содержания привитой ПАК в сополимере ПКА — ПАК на значение характеристической вязкости растворов в муравьиной кислоте

Дальнейшее возрастание процента ПММА в сополимере ведет к уменьшению значений характеристической вязкости. Вероятно, при содержании ПММА от 30 до 60 мас. % макромолекулы имеют наиболее компактную структуру: привитые цепи образуют внутреннюю часть макромолекулярного клубка, а цепи ПКА окружают их и находятся в контакте с молекулами муравьиной кислоты, которая является для них хорошим растворителем [6]. Дальнейшее повышение содержания в сополимере ПММА ведет к увеличению вероятности контактов цепей ПКА и ПММА, которые являются несовместимыми. Вследствие этого они стараются разойтись на возможно большие расстояния, что и обуславливает возрастание размеров макромолекулярных клубков и значений характеристической вязкости растворов сополимеров [7]. Молекулярная масса привитого ПММА у этих образцов увеличивается с $6,3 \cdot 10^5$ до $8,1 \cdot 10^5$, что, вероятно, усиливает взаимную несовместимость компонентов и способствует возрастанию размеров макромолекул [8].

На рис. 2 приведена зависимость характеристической вязкости растворов гомополимеров от состава смешанного растворителя. Значения характеристической вязкости растворов ПММА изменяются экстремально при использовании в качестве второго компонента смешанного растворителя хлороформа (кривая 1). Это обусловлено тем, что хлороформ, являясь растворителем ПММА, избирательно сольватирует его цепи. При этом размеры макромолекулярного клубка возрастают. При содержании хлороформа более 15 об. % значения характеристической вязкости

Таблица 3
Значения характеристической вязкости растворов сополимеров

Об. % диоксида или метанола	[η], дл/г	[η], дл/г	[η], дл/г
0	2	1,5	3
5	1,7	1,3	1,2
10	1,5	1,25	0,9
15	1,45	1,2	0,8
20	1,3	1,15	0,7
25	1,2	1,0	0,6
30	1	0,7	0,5
Растворы сополимера с мас. % ПАК	12,8	38,3	7,8

Примечания: В графах 2—3 приведены значения [η] для растворов в растворителе муравьиная кислота — диоксан, в графе 4 — муравьиная кислота — метанол.

уменьшаются. Добавление метанола к муравьиной кислоте приводит к небольшому снижению характеристической вязкости, а затем к более быстрому ее снижению по мере увеличения содержания метанола в его смесях с муравьиной кислотой.

Для растворов ПКА характерно снижение значения характеристической вязкости по мере увеличения содержания как хлороформа, так и метанола в смешанном растворителе. Однако добавление метанола оказывает более сильное влияние.

На рис. 3 приведена зависимость характеристической вязкости растворов привитых сополимеров ПКА — ПММА от состава смешанного растворителя. Значения характеристической вязкости указанных растворов снижаются по мере возрастания объемного процента второго компонента в смешанном растворителе. Метанол оказывает более сильное влияние, чем хлороформ (ср. кривые 1, 2 и 3, 4).

На рис. 4 представлена зависимость характеристической вязкости растворов сополимеров ПКА — ПАК в муравьиной кислоте от состава сополимера.

В изученном интервале составов сополимеров наблюдается уменьшение значений характеристической вязкости по мере возрастания содержания привитой ПАК. Причем это изменение происходит более резко при увеличении процента ПАК в сополимере от 8 до 15 мас. %. Затем снижение происходит медленно. Это свидетельствует о создании все более компактной структуры макромолекул по мере увеличения содержания ПАК в сополимере [9].

Введение в муравьиную кислоту как метанола, так и диоксана приводит к постепенному снижению характеристической вязкости растворов сополимеров ПКА — ПАК (см. табл. 3). В отличие от сополимеров ПКА — ПММА сополимеры с меньшим содержанием ПАК характеризуются большими значениями характеристической вязкости в смешанных растворителях по сравнению с сополимером с 38,3 мас. % ПАК.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что конформации макромолекул привитых сополимеров на основе поликапроаида зависят как от химической природы и соотношения компонентов привитого сополимера, так и растворителя. В дальнейшем будут сообщены данные о свойствах пленок, сформованных из растворов привитых сополимеров в различных смешанных растворителях.

Список литературы

1. Артамонов В. А., Коршунова Т. А., Чехович Л. К. и др. // Химия и технология воды. 1986. № 2. С. 50.
2. Бектуров Е. А. Тройные полимерные системы. Алма-Ата, 1975.
3. Сидерко В. М., Ванеева Н. М. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1979. № 2. С. 69.
4. Сидерко В. М., Жук А. И. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1991. № 1. С. 17.
5. Сидерко В. М., Кузьмицкая Ю. Н. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1977. № 5. С. 38.
6. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963.
7. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М., 1978.
8. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. М. Ньюмена. М., 1981.
9. Синтез и исследование полимеров. Алма-Ата, 1970.
10. Баттерд Г., Трегер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л., 1970.