

Свойства разбавленных растворов сополимеров N-винилпирролидона и метилметакрилата в диметилформамиде

О.И. НИКОЛАЕВА, Т.С. УСАЧЕВА, Т.А. АГЕЕВА, О.И. КОЙФМАН

НИИ макрогетероциклических соединений
Ивановский государственный химико-технологический университет
onik@isuct.ru

Изучена реология растворов сополимеров N-винилпирролидона и метилметакрилата в диметилформамиде в интервале температур 20–35°C. Показано влияние температуры, молекулярной массы и состава сополимеров на их взаимодействие с растворителем, выражающееся количественно через параметры характеристической вязкости, константы Хаггинса, среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулярных цепей.

Ключевые слова: сополимеры, сополимеризация, растворы сополимеров, реологические характеристики, метилметакрилат, N-винилпирролидон.

The rheology of solutions of N-vinylpyrrolidone and methyl methacrylate copolymers it was studied in the temperature range 20–35°C in dimethylformamide. Influence of temperature, molecular mass and composition of the copolymers to their interaction with the solvent, it was shown. This influence expressed through the parameters of characteristic viscosity, Huggins constant, mean square distance between the ends of the macromolecular chains quantitatively.

Keywords: copolymers, copolymerization, the copolymers solution, rheology, methyl methacrylate, N-vinylpyrrolidone.

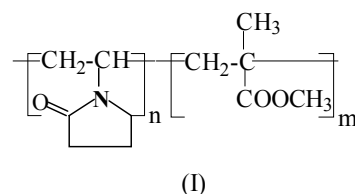
В настоящее время актуальной и перспективной остается проблема создания новых функциональных материалов на основе различных сополимеров, модифицированных макрогетероциклическими соединениями (МГЦС). Иммобилизация на полимер-носитель соединений, имеющих определенную функциональную активность, передающуюся готовому материалу, дает возможность целенаправленно получать полимеры с необходимым комплексом свойств [1]. С этой точки зрения большое внимание уделяется сополимерам N-винилпирролидона (ВП), которые находят широкое применение в различных областях науки, техники и медицины [2]. Реакционная и комплексообразующая способности N-винилпирролидона позволяют легко закреплять МГЦС на полимерном носителе. Для разработки методических подходов синтеза и исследования функциональных материалов на основе тетрапиррольных МГЦС требуется информация о свойствах их макромолекул: конформациях, конфигурациях, молекулярно-массовых и реологических характеристиках.

Сополимеры на основе ВП входят в состав большого числа лекарственных препаратов, выступают в качестве носителей биологически активных веществ, являются основой разделительных мембран, сорбентов, коагулянтов, флокулянтов и т.д. В качестве основы для создания таких материалов с каталитическими, оптическими, сенсорными и др. свойствами представляют интерес макрогетероциклические соединения, в частности, порфирины и их металлокомплексы [3].

В последние годы реакции сополимеризации ВП уделяется большое внимание исследователей, так как она позволяет широко модифицировать свойства ПВП. В настоящее время изучена сополимеризация ВП с большим числом мономеров, различающихся по своему строению, – со стиролом, винилацетатом, диэтиламиноэтилметакрилатом [2, 4, 5]. В реакциях сополимеризации ВП по сравнению с большинством виниловых мономеров менее активен. На активность ВП в реакциях сополимеризации значительное влияние оказывает среда. Наличие в молекуле ВП сопряжения между неподеленной электронной парой азота, двойной связью и карбонильной группой позволяет при сополимеризации в значительной степени регулировать активность сополимеризующихся систем применением растворителей различной природы и получать полимеры с высокой композиционной одно-

родностью при сополимеризации с мономерами, даже значительно отличающимися по своей реакционной активности от N-винилпирролидона (стирол, винилацетат, метакриловая кислота) [5]. Поскольку все эти процессы наиболее эффективно протекают в среде органических растворителей, поэтому в первую очередь целесообразно изучить свойства растворов сополимеров.

В работах [6–11] накоплен определенный опыт в изучении свойств разбавленных растворов гомополимеров стирола, метилакрилата, метилметакрилата, глицидилметакрилата и растворов сополимеров стирола с различными сомономерами: метилакрилатом, аллиловым спиртом, акриловой кислотой, глицидилметакрилатом, также 4-винилпиридином и т.д. В продолжение этих исследований в данной работе в качестве объектов изучения были использованы сополимеры N-винилпирролидона и метилметакрилата (I), полученные суспензионной полимеризацией по общепринятой методике [12]. Растворителем полимеров служил диметилформамид (ДМФА), наиболее часто используемый в качестве среды для иммобилизации МГЦС [13]. Следует отметить весьма плохую растворимость сополимеров в таких растворителях как вода, этиловый спирт, толуол, изо-пропанол, хлороформ, тетрагидрофуран. Целью явилось исследование поведения сополимеров в растворе ДМФА и определение основных характеристик полимеров в разбавленных растворах, а именно: характеристической вязкости $[\eta]$, константы Хаггинса K_x , позволяющих оценить гидродинамическое сопротивление потоку и взаимодействие полимера и растворителя, среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулярных цепей $\langle h^2 \rangle^{3/2}$.

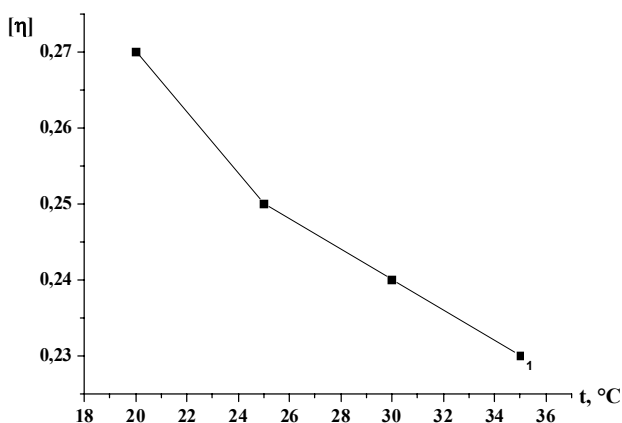


Полученные молекулярно-массовые и реологические характеристики сополимеров N-винилпирролидона и метилметакрилата, синтезированных методом суспензионной сополимеризации, представлены в таблице.

Таблица. Влияние температуры на реологические характеристики разбавленных растворов сополимеров винилпирролидона и метилметакрилата (ВП:ММА) в ДМФА.

№ образца	Состав исходной смеси (состав сополимера)	Молекулярная масса а.е.м.	Температура, °С	Характеристическая вязкость, $[\eta]$	$[\eta] = \frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c}$	K_x	$\langle h^2 \rangle \cdot 10^{-17} \text{ м}^2$
1	5:1 (2,52:1)	60000	20	0,15	0,20	10,80	0,32
			25	0,12	0,18	16,01	0,25
			30	-	-	-	-
			35	0,09	0,15	29,06	0,19
2	3:1 (1,14:1)	127000	20	0,28	0,35	5,66	1,25
			25	0,27	0,39	5,96	1,21
			30	0,27	0,37	7,10	1,21
			35	0,24	0,32	17,69	1,07
3	2:1 (1:1,22)	125000	20	0,27	0,40	15,13	1,19
			25	0,25	0,51	16,43	1,10
			30	0,24	0,39	17,32	1,06
			35	0,23	0,36	24,57	1,01
4	1:1 (1:1,71)	180000	20	0,38	0,47	3,12	2,41
			25	0,37	0,47	3,07	2,35
			30	0,30	0,42	5,54	1,90
			35	0,27	0,39	6,48	1,71
5	1:5 (1:2,69)	70000	20	0,14	0,20	11,56	0,35
			25	0,13	0,22	19,98	0,32
			30	0,11	0,18	22,29	0,27
			35	0,09	0,18	37,21	0,22

С ростом температуры значения $[\eta]$ для всех сополимеров уменьшаются (табл.). Данные сополимеры в ДМФА образуют системы с нижней критической температурой растворения, клубок макромолекулы с ростом температуры уменьшается, гидродинамическое сопротивление потоку падает [14] (рис.1).

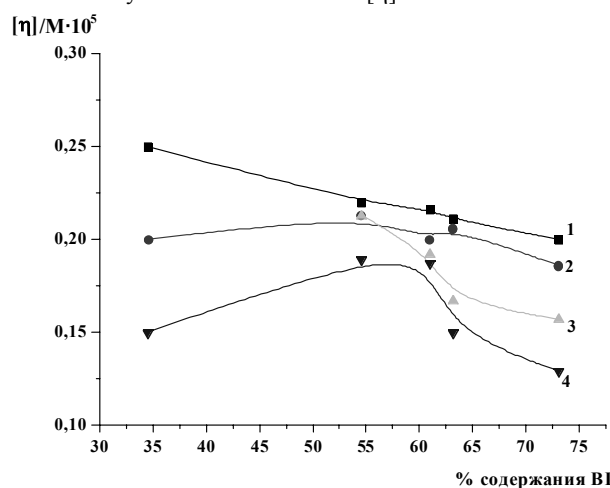
Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от температуры (t) для раствора сополимера в ДМФА: 1 – образец 3.

Подобный эффект наблюдается для полистирола и сополимеров стирола и винилпирролидона в ДМФА и толуоле [15]. Подобный эффект, естественно, зависит как от состава сополимера, так и от растворителя. Так, сополимеры стирола и метилакрилата в ДМФА образуют системы с верхней критической температурой растворения (ВКТР) [9].

Поскольку все исследованные сополимеры имеют разные молекулярные массы, весьма сложно сопоставить значения $[\eta]$ и состав сополимера. Поэтому целесообразно рассматривать удельный показатель, учитывающий молекулярную массу полимера, т.е. $[\eta]/M$, где M – молекулярная масса сополимера. Согласно этому в работе были получены зависимости $[\eta]/M = f(\text{содержание ВП})$, которые приведены на рис.2.

Как следует из полученных результатов введение в состав сополимера к метилметакрилату достаточно большого коли-

чества винилпирролидона (от 20 до 70 %) приводит к весьма небольшому изменению значений $[\eta]/M$.

Рис. 2. Зависимость отношения $[\eta]/M \cdot 10^{-5}$ от содержания винилпирролидона для растворов сополимеров винилпирролидона и метилметакрилата в ДМФА: 20°C (1), 25°C (2), 30°C (3), 35°C (4).

Вероятно, что винилпирролидон оказывает очень слабое влияние на разрыхление (сжатие) условного отрезка макромолекулы сополимеров. Однако, следует отметить, что некоторые сомомеры стирола, например метилакрилат [9], ведут себя противоположно.

Согласно данным, приведенным в работе [15], системы с НКТР расслаиваются при нагревании. Одной из причин появления НКТР может быть разрушение при нагревании водородных или донорно-акцепторных связей, способствовавших первоначальному образованию раствора. Разрушение таких связей ухудшает совместимость компонентов. Вторая причина появления НКТР – различие в коэффициентах объемного расширения полимера и растворителя. При нагревании растворитель расширяется сильнее, сжимая макромолекулы и способствуя образованию ассоциатов с последующим выделением их в новую фазу. В этом случае НКТР обычно лежит выше температуры кипения растворителя, но ниже его критической температуры [15].

Поскольку определение характеристической вязкости $[\eta]$ раствора полимера методом разбавления является достаточно трудоемким и длительным процессом, рядом исследователей предложены различные математические выражения, позволяющие рассчитать $[\eta]$ по значению относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$, определенной для раствора одной концентрации [16]. Считается, что наиболее точное значение $[\eta]$ можно получить по формуле:

$$[\eta] = \frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c}$$

В данной работе приведены значения $[\eta]$, рассчитанные по указанной формуле (табл.). Расчеты показывают, что для всех сополимеров приведенная формула дает существенно более высокие значения $[\eta]$ с ошибкой порядка 30%. Т.о. использование предложенной формулы определения значения $[\eta]$ по одной концентрации для данных сополимеров неприемлемо.

Известно, что $[\eta]$ и K_x связаны обратнопропорциональной зависимостью. Как и следовало ожидать, в наших случаях с уменьшением $[\eta]$ значения K_x с ростом температуры возрастают (табл.). Т.е. в связи со сжатием макромолекулярного клубка взаимодействие его сегментов друг с другом увеличивается, на наш взгляд, именно данный фактор (K_x) ответствен за этот параметр.

Информативным количественным показателем свойств разбавленных растворов сополимеров является размер макромолекулярного клубка, оцененный по среднеквадратичному расстоянию между концами цепи $\langle h^2 \rangle^{3/2}$.

Данный параметр зависит от температуры, состава сополимера и молекулярной массы. Зависимость $\langle h^2 \rangle^{3/2}$ от температуры полностью коррелирует с изменением $[\eta]$ и согласуется с представлениями, изложенными выше. Для того, чтобы выяснить, какой фактор: состав сополимера или его молекулярная масса вносят больший вклад в параметр $\langle h^2 \rangle^{3/2}$ целесообразно представить удельный показатель, учитывающий молекулярную массу полимера, т.е. $\langle h^2 \rangle^{3/2}/M$, где M – молекулярная масса полимера, как функцию состава сополимера (рис.3). Следует отметить, что состав сополимера вносит существенный вклад в величину среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулярных цепей.

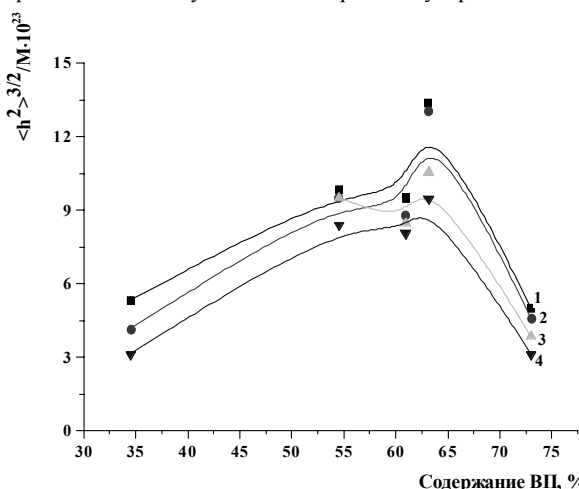


Рис. 3. Зависимость $\langle h^2 \rangle^{3/2}/M \cdot 10^{-23}$ от содержания винилпирролидона для растворов сополимеров винилпирролидона и метилметакрилата в ДМФА: 20°C (1), 25°C (2), 30°C (3), 35°C (4).

По полученным данным можно сказать, что параметр $\langle h^2 \rangle^{3/2}$ близок к данным, полученным для сополимеров стирола и метилакрилата, стирола и 2- и 4-винилпиридинов [9, 15].

Таким образом, проведенные исследования сополимеров N-винилпирролидона и метилметакрилата, а именно поведения их макромолекулярных клубков, показали количественную зависимость реологических характеристик ($[\eta]$, K_x , $\langle h^2 \rangle^{3/2}$) от состава сополимера, его молекулярной массы и температуры.

Экспериментальная часть

Сополимеры N-винилпирролидона и метилметакрилата получали в присутствии инициатора динитрил азобисизомасляной кислоты методом суспензионной сополимеризации [12]. Сополимеры дважды переосаждали из ДМФА в воду для удаления остаточного мономера и низкомолекулярных фракций и затем сушили в вакуум-шкафу при 55°C до постоянной массы.

Содержание азота определяли методом элементного анализа на приборе FlashEA 1112 SERIES CHNS-0 Analyser.

Состав сополимера рассчитывали по результатам содержания азота и по данным титрования эфирных групп [12]. Молекулярные массы определяли методом гель-проникающей хроматографии и по значениям характеристической вязкости.

Для определения характеристической вязкости $[\eta]$ растворов полимеров использовали традиционную методику [17] разбавления раствора в вискозиметре Уббелодде. Навеску сополимера 0.1 ± 0.0002 г помещали в калиброванный пикнометр на 10 мл, и растворяли в ДМФА при комнатной температуре. Полученный раствор заливали в вискозиметр Уббелодде, помещенный в термостат и выдерживали его 15 минут при определенной температуре (20°C, 25°C, 30°C, 35°C). После каждого разбавления определяли время истечения раствора полимера τ_i . По полученным данным определяли:

- относительную вязкость:

$$\eta_0 = \tau_i / \tau_0$$

где τ_i – время истечения раствора при соответствующем разбавлении; τ_0 – время истечения чистого растворителя.

- удельную вязкость:

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$$

Из полученных данных рассчитывали отношение $\eta_{\text{уд}}/c$, выражая при этом концентрацию в г/100 мл растворителя. Из зависимости $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$, обработанной по методу наименьших квадратов получили значение характеристической вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса K_x :

$$K_x = \text{tg} \alpha / [\eta]^2,$$

где $\text{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона прямой $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$.

Представленные значения $[\eta]$ и K_x являются усредненными, по крайней мере, трёх параллельных определений. Ошибка определений не превышала 3%.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204.

Литература

1. Николаева О.И., Курек С.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. // Изв. Вузов. Хим. и хим. техн. 2004. Т. 47, Вып. 2, с. 146-149.
2. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука. 1998. 252 с.
3. Chou J.-H., Nalwa H.S., Kosal M.E., Rakow N.A., Suslick K.S. / In the Porphyrin Handbook. V.6. / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard. Academ. Press N.Y. 2000. P. 43.
4. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука. 1970. 150 с.
5. Горбунова М.Н., Воробьева А.И., Толстиков А.Г., Монаков Ю.Б. N-винилпирролидон в реакциях радикальной сополимеризации // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. техн. 2006. Т.49. Вып.2. С. 3-23.

6. Николаева О.И., Т.С. Усачева, Т.А. Агеева, О.И. Койфман, Н.А. Дудина Пластмассы со специальными свойствами: технологии и применение. Межвузовский сборник научных трудов. - СПб., СПбГТИ (ТУ), 2006. С. 58-61.
7. Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т.49, Вып. 6, С. 46.
8. Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. // ЖОХ. 2007. Т.77. Вып. 7. С. 1144.
9. Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. // Пластические массы. 2011. № 2. С. 19.
10. Жеглова Н.В., Т.А. Агеева, О.И. Койфман. // Пластмассы со специальными свойствами: технологии и применение. Сб. науч. тр. СПб: ЦОП "Профессия", 2011. С. 67.
11. О.И. Николаева, Т.С. Усачева, П.А. Горбенко, Т.А. Агеева, О.И. Койфман // ЖОХ. 2013. Т.83. Вып.11. С. 1903.
12. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.
13. O.I. Nikolaeva, Y.V. Romanenko, T.A. Ageeva, O.I. Koifman // Macroheterocycles. 2012. Vol.5. N2. p. 139-145.
14. Тареп А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.
15. Усачева Т.С., Карлюк М.В., Митасова Ю.В., Агеева Т.А., Койфман О.И. // Пластические массы. 2011. № 1. С. 22.
16. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов. - 2-е изд., стер. - М.: Издательский центр "Академия", 2005. - 368 с.
17. Воюцкий С.С. Растворы высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1960. 132 с.

УДК 678

Синтез и свойства новولاков, содержащих одновременно фталидные и фталимидиновые группы, и сшитых сополимеров на их основе

Л.Н. МАЧУЛЕНКО, С.А. ДОНЕЦКАЯ, З.С. КЛЕМЕНКОВА, М.И. БУЗИН

Федеральное государственное бюджетное учреждение Науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
machul@ineos.ac.ru

При взаимодействии формальдегида со смесями фенола, фталидсодержащего монофенола и фталимидинсодержащих бисфенолов в присутствии кислотного катализатора получены новые соолигофенолформальдегидные новولاки и сшитые сополимеры на их основе. Изучены их свойства.

Ключевые слова: фенолформальдегидные фталид-фталимидинсодержащие соолигомеры, сшитые сополимеры, синтез, свойства.

Upon interaction of formaldehyde with mixtures of phenol, phthalidecontaining monophenol and phthalimidinecontaining bisphenols in acidic media new coolygophenolformaldehyde novolacs and crosslinked copolymers have been prepared. Their properties have been studied.

Keywords: phenolformaldehyde phthalide-phthalimidinecontaining cooligomers, crosslinked copolymers, synthesis, properties.

Известны новولاки на основе фталидсодержащего монофенола [1, 2], а также новولاки на основе имида (или анилида) фенолфталеина [3, 4]. Сшитые сополимеры на их основе отличаются высокой термостойкостью (в особенности фталимидинсодержащие), а фталидсодержащие сополимеры способны, кроме того, проявлять эффект электронного переключения при внешних воздействиях, подобно известным отвержденным фталидсодержащим резолам [5].

Наряду с ними известны резолы на основе тройных смесей фенола, фенолфталеина и фталимидинсодержащих бисфенолов и сшитые сополимеры на их основе, сочетающие ценные свойства сополимеров, содержащих только фталидные или только фталимидиновые группы, при этом показано, что наличие в сополимерах одновременно фталимидиновых и фталидных групп может положительно сказываться на их свойствах [5, 6]. Однако исходные резолы имеют пониженную стабильность в процессе хранения и транспортировки, а полученные на их основе сополимеры, кроме того, имеют недостаточные высокие прочностные характеристики.

Исходя из этого актуальной является задача получения стабильных в процессе хранения соолигомеров, содержащих

одновременно фталидные и фталимидиновые группы, а также сшитых сополимеров на их основе, которые способны обладать комплексом ценных свойств, присущих как фталид-так и фталимидинсодержащим сополимерам.

Для решения указанной задачи предприняты исследования по синтезу фенолформальдегидных соолигомеров новолачного типа на основе тройных смесей фенола, фталидсодержащего монофенола (МФ) и фталимидинсодержащих бисфенолов – имида фенолфталеина (ИФФ) и анилида фенолфталеина (АФФ) – и получению сшитых сополимеров на их основе.

Следует отметить, что вышеуказанный и применяемый далее термин "фенолформальдегидный соолигомер" является условным, поскольку на стадии конденсации смеси фенолов с формальдегидом образующийся новолак при длине олигомерной цепи менее 10 звеньев и особенно при малом содержании одного из исходных фенолов (1–3% мол.) не может быть строго назван соолигомером и в действительности представляет собой сложную смесь гомо- и соолигомеров в различных сочетаниях. Точным является только термин "сополимер", применяемый к сшитым системам, получаемым при отверждении указанных соолигомеров.