

Химия

УДК 541.64;542.952

Р. В. ЕГОЯН, Е. А. КАЗОЯН

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОМЫЛЕННОГО СОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИД–ВИНИЛАЦЕТАТ

ИК-спектральным методом подтверждено получение сополимера акриламид–виниловый спирт путем щелочного омыления сополимера акриламид–винилацетат. Проводилось гидродинамическое исследование омыленного сополимера методом вискозиметрии. Показано, что он обладает очень высокой вязкостью и аномальным поведением, характерным для полиэлектролитов.

Введение. Известно, что с теоретической и практической точки зрения особый интерес представляют сополимеры, состоящие из полярных и неполярных (или малополярных) мономерных звеньев.

Ранее [1] нами было изучено влияние среды на гомо- и сополимеризацию винилацетата (ВА) и акриламида (АА) при разных исходных концентрациях мономеров. Дифильный характер сополимеров предоставляет широкие возможности для варьирования гидродинамических и коллигативных свойств их растворов при применении смешанных растворителей, компоненты которых проявляют селективность к соответствующим гомополимерам. Выбранные нами смешанные бинарные растворители (вода и ДМСО) были применены по принципу перекрестно-селективных растворителей [2], в которых проводились процессы сополимеризации ВА и АА.

Наши исследования могут иметь практическое значение, если продолжить процесс полимераналогичного превращения с целью получения нового сополимера, состоящего из акриламидных и винилспиртовых звеньев. Для этого сополимер (АА–ВА) подвергли омылению.

Цель данного исследования–получить новый сополимер, в котором ацетатные группы винилацетатных звеньев частично или полностью заменены спиртовыми группами, и изучить его некоторые физико-химические свойства.

Экспериментальная часть. Образцы сополимеров АА–ВА были получены в закрытых ампулах в присутствии инициатора (персульфат калия, $[K_2S_2O_8]=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в бинарных смесях ДМСО–вода (4:1 и 5:1) при 323 К. Глубина превращения не превышала 20%. Сополимеры осаждали (и переосаждали) из раствора и высушивали до постоянной массы. В качестве системы растворитель–осадитель для очистки сополимеров была исполь-

зована пара вода–этиловый спирт, каждый компонент которой избирательно растворяет сополимер и осаждает гомополимеры в продуктах реакции. Образцы сополимеров, полученные в бинарных смесях ДМСО–вода двух составов, подвергали щелочному омылению.

Щелочное омыление проводили по методике [3]. Готовили 14–15% раствор сополимера в ДМСО и 5% раствор КОН в C_2H_5OH . При 311 К в реактор, снабженный обратным холодильником, наливали 5 мл раствора КОН и 10 мл C_2H_5OH . При непрерывном перемешивании в емкость реактора из делительной воронки постепенно добавляли раствор полимера и еще 20 мл C_2H_5OH . После образования аморфной гелеобразной массы температуру термостата повышали до 331 К и при непрерывном перемешивании оставляли в течение примерно одного часа. Полученную гелеобразную массу отфильтровывали и после промывания этиловым спиртом высушивали при 333 К до постоянной массы. Вязкости растворов сополимеров измеряли капиллярным вискозиметром Уббеллоде при 303 К.

Для ИК-спектральных исследований получали пленки из 1,5–2% растворов сополимеров всех видов. Измерение проводили на спектрометрах Specord 75 IR и Nicolet/Nexus в области 4000–400 cm^{-1} .

Результаты и обсуждение. При сравнении ИК-спектров гомополимеров поливинилацетата (ПВА) и полиакриламида (ПАА) с продуктами совместной полимеризации видно наличие мономерных групп АА и ВА (рис. 1). Т, %

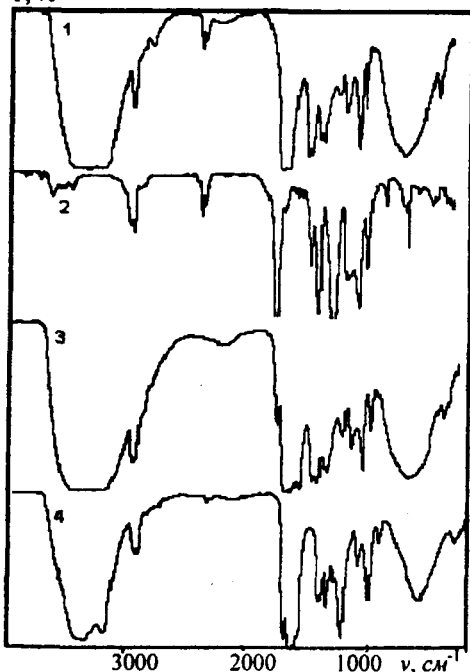


Рис. 1. ИК-спектры гомополимеров ПАА и ПВА (кр. 1 и 2 соотв.) и сополимера АА–ВА до и после омыления (кр. 3 и 4 соотв.); $N_{ВА}=0,7$ в исходной смеси мономеров.

В спектре сополимера АА–ВА четко выражены характерные полосы поглощения обоих мономеров: валентные колебания $\nu_{NH_2}=3360\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{C=O}=1670\text{ cm}^{-1}$ в АА, а также $\nu_{C=O}=1725\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O}=1240\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ и деформационные колебания $\nu_{CH_3}=1375\text{ cm}^{-1}$, относящиеся к звеньям ВА [4].

Сравнение ИК-спектра сополимера АА–ВА с его спектром после омыления показывает, что вышеуказанные валентные и деформационные полосы поглощения $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=O}$ и ν_{CH_3} , характерные для звеньев ВА, в омыленном образце отсутствуют. Вместо них появляются новые полосы поглощения, характерные для деформационных колебаний групп ОН (ν_{OH}) в области 1406 cm^{-1} . Это свидетельствует о получении нового сополимера, состоящего из звеньев АА

и винилспиртовых (ВС) звеньев.

Омыленный сополимер АА–ВС набухает в воде, образуя гелеобразную массу с очень высокой вязкостью. При исследовании его гидродинамического поведения оказалось, что зависимость приведенной вязкости ($\eta_{\text{уд}}/c$) от концентрации имеет аномальный характер, а именно, с разбавлением раствора она возрастает (рис. 2). Такое поведение, выраженное в отрицательном наклоне зависимости $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$, показали другие авторы для модифицированного поливинилпирролидона [5], объясняя это конформационными переходами.

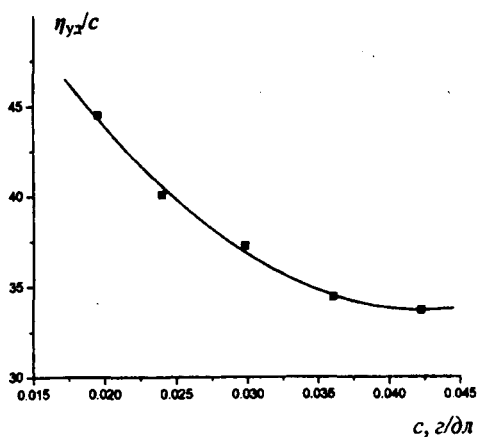


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для сополимера АА–ВС в воде при 30°C.

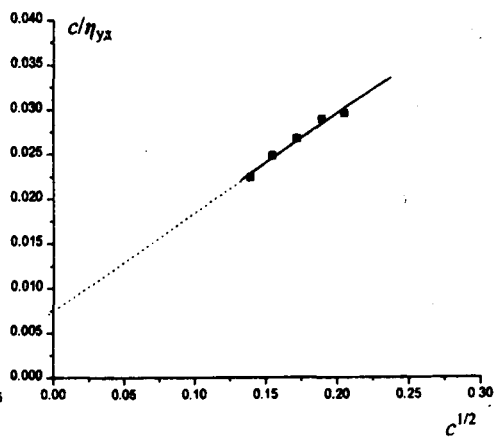
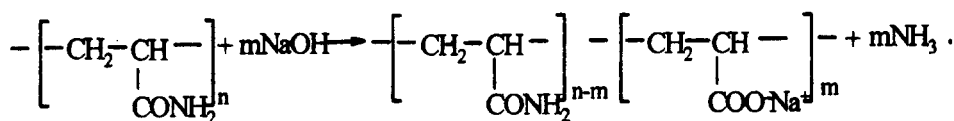


Рис. 3. Зависимость $c/\eta_{\text{уд}} = f(\sqrt{c})$ для образца сополимера АА–ВС.

Для определения характерной вязкости $[\eta]$ омыленного образца мы воспользовались эмпирическим уравнением Фуосса: $\eta_{\text{уд}}/c = A/(1 + B\sqrt{c}) + D$. Оказалось, что зависимость $c/\eta_{\text{уд}} = f(\sqrt{c})$ дает прямую линию (рис. 3), экстраполируя которую можно оценить значение $[\eta] \approx 130$. Между тем для неомыленного сополимера АА–ВА в воде $[\eta] = 1,19$. Чрезмерно высокая вязкость омыленного сополимера по сравнению с сополимером АА–ВА может быть обусловлена межмолекулярными водородными связями между фрагментами карбонильных групп АА и винилспиртовыми группами ОН. Не исключены также внутримолекулярные взаимодействия между группами NH_2 и $\text{C}=\text{O}$ в АА. Это отражается в ИК-спектрах омыленного образца АА–ВС, где наблюдается заметное расширение полос поглощения групп NH_2 , смешанных с валентными колебаниями групп ОН.

Наконец, известно [6], что в щелочных средах, особенно при повышенных температурах, звенья акриламида гидролизуются и образуются макромолекулы сополимеров АА с солями акриловой кислоты, имеющие статистическое распределение звеньев в цепи. Реакцию можно представить следующей схемой:



Полученные полиионы $\left[\begin{array}{c} -\text{R} - \text{CH} - \\ | \\ \text{COO}^- \end{array} \right]_n$ в цепи сополимера могут стать

причиной полиэлектролитного поведения в водных растворах сополимера АА-ВС.

На существование полиэлектролитных эффектов указывает то обстоятельство, что концентрационная зависимость обратной величины приведенной вязкости прямолинейная (рис. 3).

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 03.11.2005

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоян Р.В., Даниелян А.В. – ВМС, Б, 2004, т. 46, №12, с. 2091–2094.
2. Бектуров Е.А., Береза С.В., Лескунцов Р.Е., Бимендина Л.А. – Изв. АН Каз. ССР, 1968, № 6, с. 78.
3. Бейлерян Н.М., Егоян Р.В., Мармарян Г.А. – Арм. хим. журн., 1973, № 4, с. 442–448.
4. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986, 248 с.
5. Liull Z., Cheng K.S., Wu C., Qian R.Y. – J. Polym. Sci., B, 1997, v. 35, № 16, p. 2421–2427.
6. Klein J., Heitzman R. – Makromol. Chem., 1978, v. 179, № 8, p. 1895–1904.

ՈՒՎ ԵՂՈՅԱՆ, Հ. Հ. ՂԱԶՈՅԱՆ

ԱԿՐԻԼԱՍԻՐ-ՎԻՆԻԼԱՅԵՏՏԱՏ ՕԾՈՒԱՅՎԱԾ ՀԱՍԱՊՈԼԻՄԵՐԻ
ՀԻԴՐՈԴԻՆԱՍԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ամփոփում

ԻՎ սպեկտրալ մեթոդով հաստատվել է ակրիլամիդ-վինիլային սպիրտ համապոլիմերի ստացումը ակրիլամիդ-վինիլացետատ համապոլիմերի հիմնային օճառացմամբ: Ուսումնասիրվել է օճառացված համապոլիմերի հիդրոդինամիկական վարքը մածուցիկաչափական եղանակով: Ցույց է տրվել, որ օճառացված համապոլիմերը օժտված է շատ բարձր մածուցիկությամբ և ցուցաբերում է պոլիէլեկտրոլիտներին բնորոշ անոմալ վարք:

HYDRODINAMIC PROPERTIES OF SAPONIFICATED
ACRYLAMID-VINILACETAT COPOLYMER

Summary

The possibility of obtaining acrylamid-vinylalcohol copolymer from alkaline saponification of acrylamid-vinylacetate copolymer was confirmed by IR spectral method. The hydrodinamical behavior of the saponified copolymer was studied by viscosimetry. It was shown that the saponified copolymer has high viscosity and aberrant behavior characteristic for polyelectrolyts.