

**О ВЛИЯНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА
РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРА МЕТИЛОВОГО ЭФИРА
МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

A. И. Шатенштейн, Н. А. Правикова

Органические вещества, содержащие кислород (спирты, кетоны, простые и сложные эфиры), образуют с кислотами многочисленные молекулярные соединения, большая часть которых существует только в растворе [1]. Аналогичные комплексы получаются с некоторыми аprotонными кислотоизданными веществами, например SnCl_4 , BCl_3 , AsCl_3 [2]. Обычно изучали комплексы низкомолекулярных веществ. Мы решили проследить, как оказывается комплексообразование на свойствах растворов полимера метилового эфира метакриловой кислоты.

Полиметилметакрилат легко растворим в CHCl_3 , но практически не растворим в CCl_4 . Это объяснено [3] образованием водородной связи между водородом хлороформа и кислородом эфира.

Из работ Усановича [4] известно, что галогениды мышьяка дают комплексные соединения с простыми эфирами, причем растворы хорошо проводят электрический ток. Мы предположили, и опыты подтвердили, что полиметилметакрилат хорошо растворяется в AsCl_3 ввиду образования комплекса.

О возникновении соединения между компонентами раствора можно заключить, если воспользоваться методом физико-химического анализа. Так как этот метод нельзя применять непосредственно к полимеру метилового эфира метакриловой кислоты, мы предприняли измерения с модельными системами, состоящими из CHCl_3 или AsCl_3 и метилового эфира изомасляной кислоты; он имеет то же число атомов углерода, что мономер метилметакрилата, но, так же как полимер, лишен двойной связи между атомами углерода.

На рис. 1—4 показаны кривые вязкости и поверхностного натяжения названных систем, а на рис. 5 — электропроводность, исправленная на вязкость $\kappa\eta$ системы метиловый эфир изомасляной кислоты — AsCl_3 .

Вид кривых «состав — свойство» доказывает наличие химического взаимодействия между хлороформом и эфиром и между треххлористым мышьяком и эфиром. Образование комплекса обязано присутствию эфирной группы. Очевидно, что такие же комплексы дают и молекулы полимерного эфира.

Как же может оказаться химическое взаимодействие между эфирными группами молекул полимера и молекулами растворителя на свойствах растворов полимера? Оно может отразиться на гибкости цепи, на геометрическом расположении ее звеньев и привести к увеличению эффективной длины молекулы, т. е. вызвать повышение вязкости раствора. В том же направлении будет влиять увеличение объема молекулы полимера, обвязанное ее сольватации. Действительно, удельная вязкость растворов полиметилметакрилата $\eta_{sp} = (\eta_c - \eta_0)/\eta_0$ в CHCl_3 и особенно в AsCl_3 значительно выше вязкости его растворов во многих других растворите-

лях (проверка показала неизменность молекулярного веса полимера, осажденного из растворов в треххлористом мышьяке, хлороформе и пиридине).

Молекулярный вес полимера 890 000. Концентрация 0,06 моля звена в литре раствора. Удельная вязкость указана в скобках: ацетон (2,9), толуол (3,0), нитробензол (5,1), пиридин (5,2), хлорбензол (5,2), диоксан (5,4), бензол (5,9), хлористый метилен (6,6), дихлорэтан (7,2), хлороформ (8,2), треххлористый мышьяк (16,1).

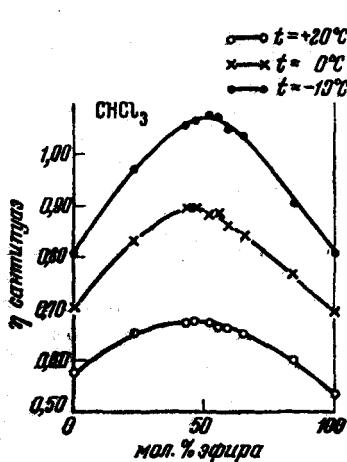


Рис. 1

Рис. 1. Кривые вязкости системы: CHCl_3 и метиловый эфир изомасляной кислоты

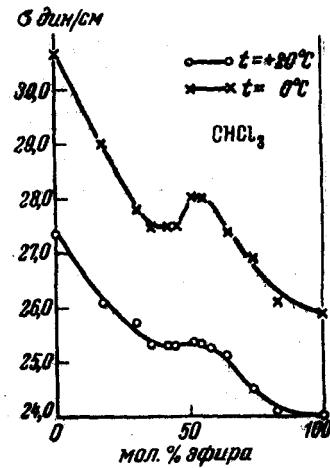


Рис. 2

Рис. 2. Кривые поверхностного натяжения системы: CHCl_3 и метиловый эфир изомасляной кислоты

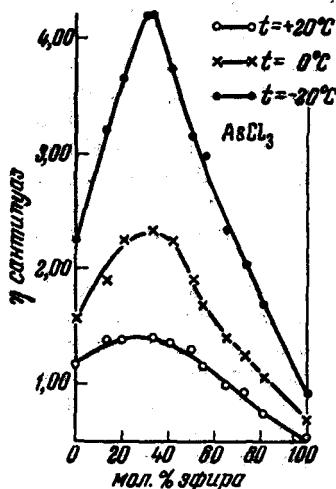


Рис. 3

Рис. 3. Кривые вязкости системы: AsCl_3 и метиловый эфир изомасляной кислоты

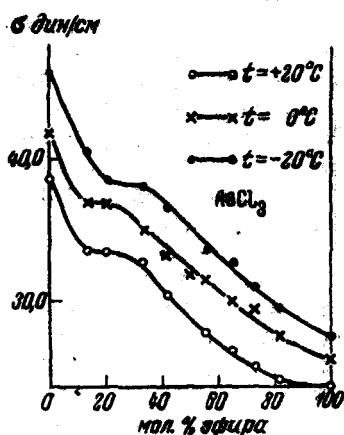


Рис. 4

Рис. 4. Кривые поверхностного натяжения системы: AsCl_3 и метиловый эфир изомасляной кислоты

Возникновение комплекса между метиловым эфиром изомасляной кислоты и AsCl_3 вызывает электропроводность раствора, поэтому следует ожидать, что раствор полимера в этом растворителе тоже проводит ток.

Это соответствует действительности. На рис. 6 изображены кривые удельной электропроводности растворов образцов полимера (молекулярный вес 9700, 1 190 000 и 2 300 000 в AsCl_3). Все кривые имеют одинаковую и довольно сложную форму и проходят через минимум при концентрации полимера, равной 0,25 г в 100 мл треххлористого мышьяка. При одинаковой весовой концентрации и увеличении молекулярного веса полимера более чем в 200 раз, электропроводность раствора уменьшается лишь на 15—45%, хотя вязкость увеличивается примерно в 800 раз.

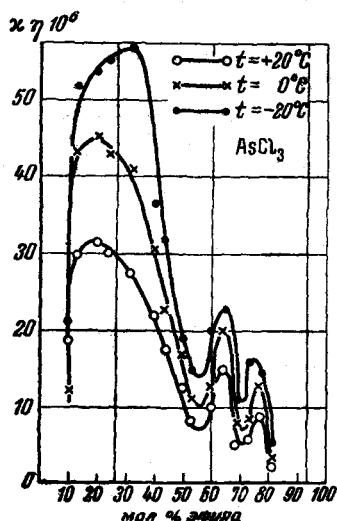


Рис. 5

Рис. 5. Кривые электропроводности исправленной на вязкость ($\chi\eta$) системы: AsCl_3 и метиловый эфир изомасляной кислоты

Рис. 6. Кривые удельной электропроводности растворов образцов полимера в AsCl_3

Подвижность иона полимера даже с наименее низким молекулярным весом очень мала, и, видимо, в переносе тока преимущественно участвуют низкомолекулярные ионы, возникающие из молекул растворителя [4]. Целесообразно более подробное исследование таких своеобразных высокомолекулярных электролитов.

Далее, нас интересовало, как изменяются свойства раствора полимера, дающего комплексные соединения с растворителем, если в раствор вводить вещество, которое, в свою очередь, способно образовать комплекс с полимером. Известны комплексы эфиров с галогенидами олова, железа, титана. Поэтому следует ожидать, что они реагируют также с полимером метилового эфира метакриловой кислоты. Это предположение подтверждается повышением растворимости FeCl_3 в CHCl_3 и AsCl_3 при увеличении концентрации полимера в растворе (табл. 1).

Связывание хлорного железа полимером удобно наблюдать, если добавить кусочки органического стекла к раствору FeCl_3 в хлороформе или дихлорэтане. Например, к раствору 0,5 г FeCl_3 в 100 мл дихлорэтана прибавлен полимер из расчета 1 г на 100 мл раствора. Кусочки полимера сначала плавают на поверхности раствора, постепенно окрашиваются в желтый цвет и падают на дно. Окраска раствора слабеет, а анализ подтверждает переход FeCl_3 из раствора в полимер. Если добавить полимер (из расчета 5 г в 100 мл раствора), то происходит с первого взгляда

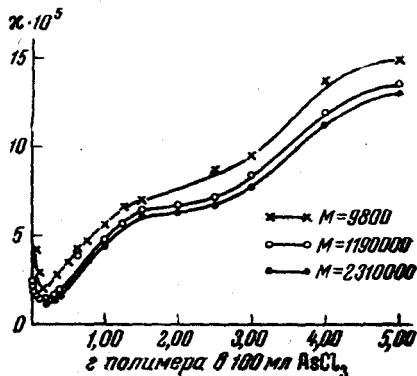


Рис. 6

Таблица 1

Полимер в 100 мл раствора г	Растворимость FeCl_3 в 100 мл раствора полимера*	
	в CHCl_3	в AsCl_3
0,0	0,02	0,1
0,1	0,03	0,15
1,0	0,06	0,25
5,0	0,15	0,7

* Данные по растворимости ориентировочные.

неожиданное явление — большее количество полимера растворяется там, где меньшее количество его было нерастворимо. Для того чтобы понять это, вспомним, что хорошая растворимость полиметилметакрилата в хлороформе (или дихлорэтане) в отличие от четыреххлористого углерода объясняется химическим взаимодействием между полимером и растворителем. Образование комплекса между эфиrom и галогенидом металла будет препятствовать возникновению водородной связи между кислородом эфира и водородом хлороформа. Когда же при заданной концентрации FeCl_3 в растворе увеличивают в несколько раз количество полимера, то только часть эфирных групп звеньев полимерной молекулы оказывается насыщенной хлорным железом, а остальные могут сольватироваться молекулами растворителя и полимер растворяется.

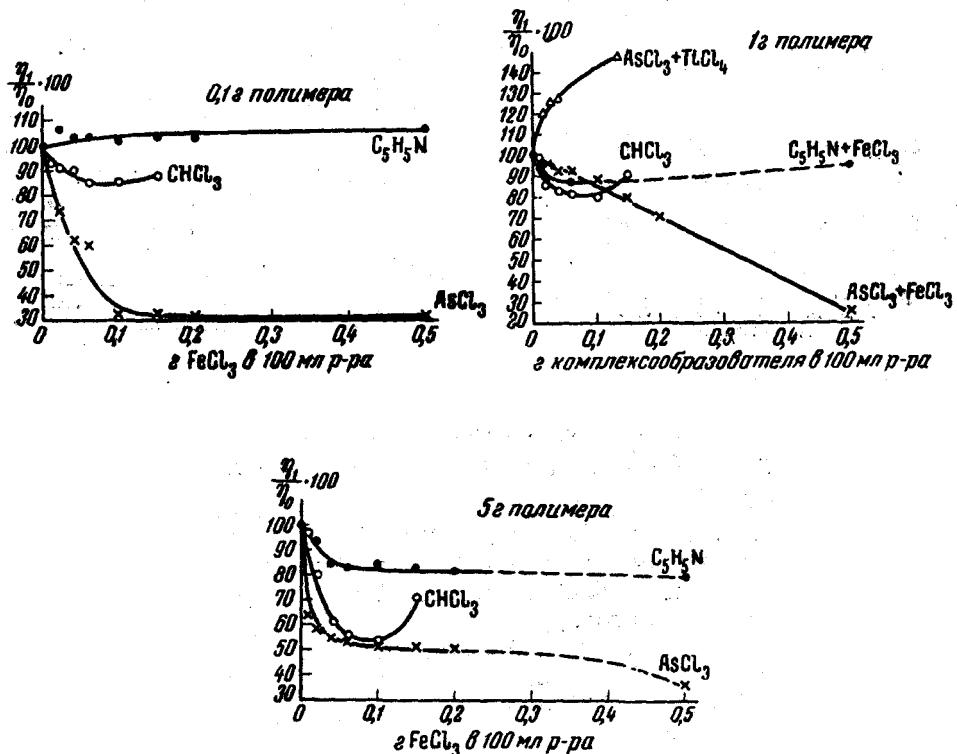


Рис. 7 Кривые изменения вязкости растворов полиметилметакрилата в CHCl_3 ,
AsCl₃ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

— количество полимера 0,1 г на 100 мл раствора; — количество полимера 1 г на 100 мл раствора;
— количество полимера 5 г на 100 мл раствора

Когда применяют растворитель (в частности AsCl_3), с которым полимер реагирует энергичнее, чем с CHCl_3 , то полимер растворяется независимо от соотношения между ним и количеством FeCl_3 . Но и в AsCl_3 удается воспроизвести явление, сходное с описанным для раствора FeCl_3 в дихлорэтане и хлороформе, если вместо FeCl_3 взять TiCl_4 . Приготовляли раствор 0,3 г TiCl_4 в 100 мл AsCl_3 . К одной порции раствора добавляли полимер из расчета 1 г в 100 мл раствора. Кусочки полимера окрасились в желтый цвет, упали на дно, но не растворились. Ко второй порции раствора добавили полимер из расчета 5 г в 100 мл раствора. На следующий день образовался гель. Итак, в этих опытах выявляются различия в комплексообразовании с CHCl_3 , FeCl_3 , AsCl_3 и TiCl_4 .

Перечисленные вещества ведут себя при реакции с полимерным эфиром, как кислота и кислотоподобные вещества разной силы. Этой же

причиной объясняется неодинаковое изменение вязкости растворов полиметилметакрилата в CHCl_3 , AsCl_3 и $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ при добавлении FeCl_3 и TiCl_4 . На рис. 7 по оси ординат отложено отношение вязкости раствора с добавкой галогенида (η) к вязкости исходного раствора (η_0), выраженное в процентах, а на оси абсцисс — концентрация галогенида ($g / 100 \text{ мл}$ раствора). Количество полимера на 100 мл раствора варьировали: 0,1 г (рис. 7, а), 1,0 г (рис. 7, б) и 5,0 г (рис. 7, в).

Нарушение сольватации полимера уменьшает вязкость раствора. Так, прибавление 0,1 г TiCl_4 к раствору 1,0 г полимера в 100 мл раствора хлороформа снижает его вязкость на 50%, причем раствор мутнеет. FeCl_3 тоже понижает вязкость растворов в CHCl_3 и AsCl_3 , но в меньшей мере.

Добавление указанного количества TiCl_4 к раствору полимера той же концентрации (1,0 г / 100 мл) в AsCl_3 повышает вязкость раствора на 40%, видимо, вследствие структурирования системы за счет образования комплекса между TiCl_4 и полимером. Добавление же указанного количества TiCl_4 к хлороформенному раствору вызывает рост вязкости в полтора раза, только в том случае, когда концентрация полимера значительно увеличена (5 г/100 мл). Наконец, вязкость раствора в хлороформе при постепенном добавлении FeCl_3 проходит через минимум и вновь растет. Минимум особенно отчетливо выражен в опытах с наиболее концентрированным раствором полимера (5 г/100 мл). Как видно, образование структурированных систем (гелей) благоприятствует увеличение концентрации полимера и комплексообразования.

Вязкость растворов полимера в пиридине почти не зависит от концентрации FeCl_3 . Это объясняется тем, что пиридин энергично связывает FeCl_3 , образуя с ним комплексные соединения [5], и поэтому FeCl_3 не может реагировать с полимером.

Описанные в этой работе опыты представляют, как нам кажется, интерес в том отношении, что показывают, насколько сильно могут зависеть свойства растворов полимера от комплексообразования.

Экспериментальная часть

Препараты

Метиловый эфир изомасляной кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{-CHCOOCH}_3$ синтезирован из метилового спирта и изомасляной кислоты, дважды перегнан. Для работы взята фракция с т. кип. 92—93°. Треххористый мышьяк дважды разогнан; т. кип. 129°. Хлороформ разогнан на колонке. Беводное хлорное железо получено хлорированием фортепьянной проволоки с последующей сублимацией в замкнутой аппаратуре (табл. 2).

Таблица 2

Константы веществ

	20°			0°			—10°		
	эфир	AsCl_3	CHCl_3	эфир	AsCl_3	CHCl_3	эфир	AsCl_3	CHCl_3
d_4^t	0,892	2,173	1,490	0,914	2,218	1,525	0,928	2,260*	1,543
η (сантипузы)	0,54	1,26	0,57	0,70	1,55	0,70	0,81	—	0,81
σ (дин/см)	24,0	38,6	27,3	25,9	41,9	30,6	27,5*	46,9	—

* Измерение при —20°C.

Полимер метилового эфира метакриловой кислоты. Основная работа выполнена с образцом полимера, имевшим

молекулярный вес, равный 1 190 000. Для измерений электропроводности использованы еще два образца полимера с молекулярными весами 9700 и 2 300 000. Молекулярный вес полимера устанавливали по вязкости раствора в хлороформе [6, 7]. Проверка показала, что постоянное значение молекулярного веса для полимеров с молекулярным весом выше 900 000 получается, если концентрация полимера в растворе хлороформа не превышает 2 г/л.

Измерение констант систем растворитель—эфир изомасляной кислоты

Поверхностное натяжение измерялось методом наибольшего давления пузырька по варианту Ребиндера. Методика остальных измерений не требует пояснений. Измерения при низких температурах производились в криостате [8].

Изотермы поверхностного натяжения систем хлороформ — эфир и треххлористый мышьяк — эфир имеют вид, характерный для иррациональных бинарных систем, компоненты которых дают соединение, диссоциирующее в растворе, причем поверхностное натяжение соединения ниже поверхностного натяжения одного и выше поверхностного натяжения второго компонентов [9]. Аналогичные кривые были ранее получены для систем вода — хлораль [10], вода — β-коллидин, вода — триэтиламин [11]. Особые точки в изученных нами системах соответствуют составу соединений $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3 \cdot 2\text{AsCl}_3$.

Соединения того же состава отражены и на изотермах вязкости, имеющих закругленный максимум, особенно резко выраженный при низких температурах.

Выводы

1. Методами физико-химического анализа доказано, что метиловый эфир изомасляной кислоты химически взаимодействует с хлороформом и треххлористым мышьяком, образуя диссоциирующие молекулярные соединения. Предполагается, что такое же взаимодействие имеет место в растворах полимера метилового эфира метакриловой кислоты в названных растворителях.

Комплексообразование может быть одним из факторов, определяющих свойства растворов полимера.

2. Образование комплексов между полимером и растворителем способствует повышению вязкости раствора.

3. Образование комплекса между полимером и треххлористым мышьяком является причиной электропроводности раствора полимера; она мало зависит от молекулярного веса полимера, хотя вязкость растворов при этом изменяется очень сильно. В переносе тока, по-видимому, участвуют в основном низкомолекулярные ионы, возникшие из молекул растворителя.

4. Растворимость полимера связана с его сольватацией. Поэтому полимер перестает растворяться, если к эфирным группам присоединен комплексообразователь более сильный, чем растворитель.

5. Добавление вещества, образующего комплекс с полимером, изменяет вязкость раствора. Вид концентрационных кривых вязкости зависит от относительной прочности комплекса между молекулами полимера и растворителя и с веществом, добавленным извне, а также от количества полимера в растворе.

Приносим благодарность П. М. Кочергиной и А. В. Непряхиной, выполнившим предварительные опыты, и акад. В. А. Каргину за ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pfeiffer, Organische Molekulverbindungen, 1926.
2. А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, Химиздат, 1949.
3. С. Marvel, F. Dietz, M. Carley, J. Am. Chem. Soc., 62, 2273, 1940.
4. М. И. Уснович, ЖФХ, 6, 922, 1935.
5. R. Weinland, A. Kissling, Z. anorg. Chem., 120, 209, 1922.
6. W. Schulz, F. Blaschke, J. prakt. Chem., 158, 130, 1940.
7. M. L. Huggins, J. Am. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
8. А. И. Шатенштейн, Сжиженные газы как растворители, ч. 2, 1939.
9. Н. А. Трифонов, Природа, № 1, 38, 1938; Известия сектора физико-химического анализа, АН СССР, 12, 103, 1940; Р. В. Мерцлин, Там же, 7, 265, 1935.
10. Р. В. Мерцлин, ЖОХ, 5, 161, 1935.
11. В. Ф. Усть-Качкинцев, ЖФХ, 6, 67, 1935.

EFFECT OF COMPLEXATION ON THE PROPERTIES
OF POLYMETHYLMETHACRYLATE SOLUTIONS

A. I. Shatenshtain, N. A. Pravikova

S u m m a r y

The formation of molecular compounds in systems composed of the methyl ester of isobutyric acid (model of polymethylmethacrylate) and AsCl_3 (or CHCl_3) has been demonstrated by methods of physico-chemical analysis. The molecular interaction of the polymer itself with the solvent or with added extraneous complexing agents (FeCl_3 , TiCl_4) greatly affects the properties of polymethylmethacrylate solutions.