

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ
И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТЬЮ ФРАКЦИЙ
СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В БЕНЗОЛЕ

В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко

Изучение зависимости между молекулярным весом M и характеристической вязкостью $[\eta]$ растворов стереорегулярных полимеров являлось предметом неоднократных исследований [1, 2, 3]. Объектами исследования являлись стереоизомеры полистирола [1, 3] и полипропилена [2]. Опыты не обнаружили различий в соотношении $[\eta] = f(M)$ для изотактических и атактических стереоизомеров, что указывает на отсутствие влияния стереорегулярности молекулярных цепей на их гидродинамические размеры в растворе.

Некоторым затруднением при сопоставлении результатов, получаемых для атактических и изотактических образцов, является значительно худшая растворимость последних, что в принципе не может не сказываться на размерах их молекул в растворе. Высказывалось даже мнение [3], что фактически существующая зависимость «скелетных» размеров молекул от стереоспецифичности строения затушевывается объемными эффектами (т. е. взаимодействием с растворителем).

В связи с этим представлялось целесообразным провести аналогичные исследования с полимером, который, имея стереорегулярную структуру, в то же время был бы достаточно хорошо растворим по сравнению с атактическим стереоизомером.

Подобными свойствами обладает стереорегулярный полиметилметакрилат (ПММА), служивший объектом исследования в настоящей работе.

Образцы и методика исследования

Стереорегулярные полимеры метилметакрилата были получены А. А. Коротковым и сотрудниками [4] методом гомогенной катализитической полимеризации при низких температурах (-50 — 60°) в присутствии металлоорганического катализатора. Нами были исследованы два образца, из которых первый был полимеризован в нейтральной (толуол) среде, второй — в щелочной (жидкий аммиак). По методу получения, а также по обнаруженным свойствам [5, 6] первый образец ПММА имел изотактическую структуру, второй — синдиотактическую.

Оба полимера были хорошо растворимы в органических растворителях.

Оба образца были расфракционированы: изотактический на 8 фракций, стереоизомер — на 11 фракций. Фракционирование проводилось из бензольных растворов методом дробного осаждения. В качестве осадителей использовались гексан (изотактический ПММА) и петролейный эфир (синдиотактический ПММА). Исследуемые растворы в случае необходимости подвергались длительному прогреванию для полного растворения полимера. Измерения велись при комнатной температуре. Особое внимание было уделено проверке оптической чистоты и молекулярности

растворов. Отсутствие коллоидных примесей (нерастворимых кристаллитов, остатков катализатора и т. п.) устанавливалось специальными измерениями электрического двойного лучепреломления, степени деполяризации и асимметрии светорассеяния растворов.

Окончательная очистка растворов проводилась центрифугированием их в поле до 30 000 g. Такая очистка во всех случаях приводила к вполне удовлетворительным результатам.

Данные эксперимента

Молекулярные веса фракций стереорегулярного ПММА определялись по светорассеянию их растворов в ацетоне и этилацетате на круговом визуальном нефелометре [7].

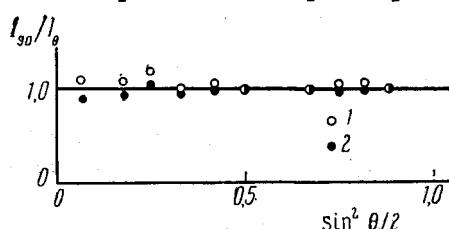


Рис. 1. Угловая зависимость величины обратной интенсивности светорассеяния I_{90} для растворов 3-й фракции изотактического (1) и синдиотактического (2) ПММА в ацетоне. $c = 0,42$ и $0,16\%$ соответственно

ченных экстраполяцией прямых рис. 2 к $c \rightarrow 0$, приведены в таблице. Здесь же представлены величины второго вириального коэффициента растворов A_2 , найденные по наклону прямых.

Вискозиметрические исследования растворов фракций ПММА проводились в обычных вискозиметрах типа Оствальда со временем протекания

изотактического, так и синдиотактического ПММА не обнаруживают асимметрии индикатрисы светорассеяния (рис. 1). Поэтому измерения проводились под углом рассеяния $\theta = 90^\circ$. Примеры зависимости величины c/R'_{90} (c — концентрация раствора, R'_{90} — избыточное рассеяние раствора над рассеянием растворителя при $\theta = 90^\circ$) от концентрации c приведены на рис. 2. Значения молекулярных весов M , полу-

ченных экстраполяцией прямых

Здесь же представлены величины второго вириального коэффициента растворов A_2 , найденные по наклону прямых.

Вискозиметрические исследования растворов фракций ПММА проводились в обычных вискозиметрах типа Оствальда со временем протекания

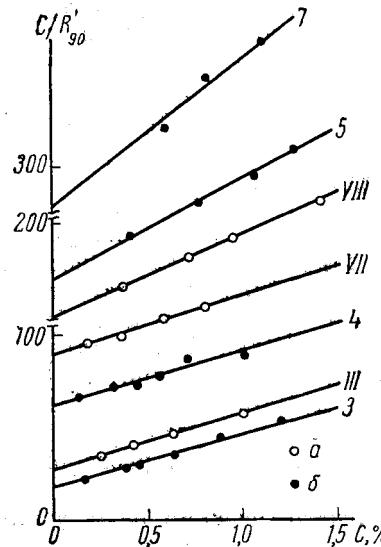


Рис. 2

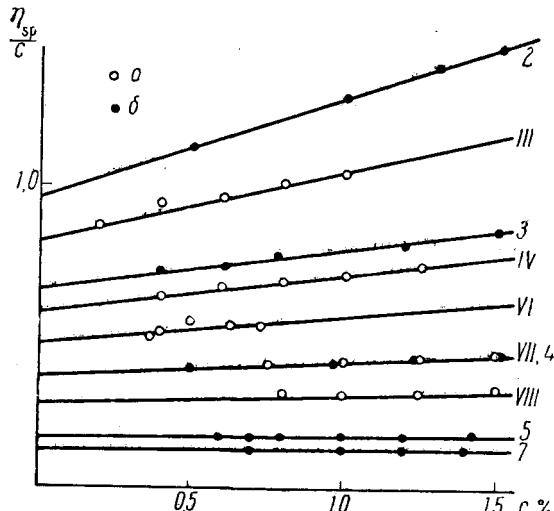


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость c/R'_{90} от c для растворов некоторых фракций изотактического (а) и синдиотактического (б) ПММА в ацетоне. Цифры указывают номера фракций

Рис. 3. Зависимость η_{sp}/c от c для растворов фракций изотактического (а) и синдиотактического (б) ПММА в бензole. Цифры указывают номера фракций

Молекулярные веса фракций изо- и синдиотактического ПММА, виртуальные коэффициенты A_2 и характеристические вязкости $[\eta]$ их растворов в бензole

Полимер	Изотактический ПММА					Синдиотактический ПММА				
	III	IV	VI	VII	VIII	2	3	4	5	7
$M \cdot 10^{-5}$	3,20	2,00	1,55	1,10	0,60	4,50	3,00	1,30	0,50	0,30
$A_2 \cdot 10^4$	1,50	—	—	1,87	2,58	1,50	1,50	1,50	2,70	4,00
$[\eta]$	0,82	0,58	0,48	0,37	0,28	0,96	0,66	0,37	0,165	0,124

7 см³ растворителя 97,2 и 289 сек. В качестве растворителя для этих опытов использовался бензол. Вследствие незначительности молекулярных весов исследованных фракций характеристические вязкости $[\eta]$ растворов, измеренные в обоих вискозиметрах, хорошо совпадают. Зависимость η_{sp}/c от концентрации c с достаточной степенью точности укладывается в формулу Хаггинаса

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

со значением $k' \approx 0,4$, обычным для растворов линейных полимеров в хороших растворителях (рис. 3). Значения характеристических вязкостей для исследованных фракций приведены в таблице.

Обсуждение результатов

На рис. 4 в логарифмическом масштабе представлена зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса для фракций ПММА в бензоле.

Проведенная прямая изображает зависимость, полученную ранее [8] для растворов атактического ПММА, и аналитически выражается формулой:

$$[\eta] = 0,468 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,77}$$

Точки представляют экспериментальные значения M и $[\eta]$, найденные для изотактического (светлые кружки) и синдиотактического (черные кружки) ПММА в настоящей работе.

В пределах погрешности опыта точки группируются около прямой. Следовательно, зависимость между M и $[\eta]$ для стереорегулярных образцов в бензоле практически совпадает с аналогичной зависимостью для атактического полимера.

Это означает, что гидродинамические размеры макромолекул ПММА в бензоле не зависят от стереоспецифичности полимера.

Сравнение вторых вириальных коэффициентов фракций, приведенных в таблице, со значениями, найденными ранее [8] для фракций соответствующего молекулярного веса атактического ПММА, показывает совпадение величин A_2 для всех стереоизомеров. Следовательно, можно ожидать, что взаимодействие с растворителем (объемные эффекты) в равной мере изменяет «скелетные» размеры молекулы как стереорегулярных, так и атактических полимеров.

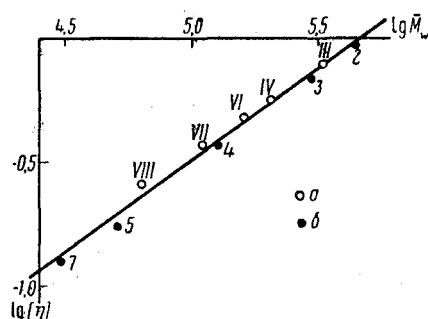


Рис. 4. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для растворов фракций изотактического (а) и синдиотактического (б) ПММА в бензоле. Цифры указывают номера фракций. Прямая дает аналогичную зависимость для атактического ПММА [8]

Поэтому на основании полученных результатов представляется возможным прийти к заключению о том, что стереорегулярность цепей ПММА практически не влияет на их невозмущенные размеры.

Авторы выражают благодарность А. А. Короткову и С. П. Миценгендлер за предоставленные для исследования образцы ПММА.

Выводы

- Исследовано светорассеяние ряда фракций изо- и синдиотактического ПММА в ацетоне и этилацетате и определены их характеристические вязкости этих же фракций в бензоле. Показано, что в изученном интервале молекулярных весов ($0,3 \cdot 10^5$ — $4,5 \cdot 10^5$) зависимость характеристической вязкости бензольных растворов от молекулярного веса совпадает для всех стереоизомеров.

- На основании полученных результатов можно прийти к выводу, что стереорегулярность цепей ПММА практически не влияет на их невозмущенные размеры.

Физический институт
Ленинградского государственного
университета
Институт
высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
19 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

- G. Natta, P. Corriadiini, Makromolek. Chem., 16, 77, 1955.
- F. Danusso, G. Moraglio, Makromolek. Chem., 28, 250, 1958.
- W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, S. Neumann, J. Phys. Chem., 62, 1586, 1958.
- A. A. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Болкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
- T. G. Fox, W. E. Good, J. Polymer Sci., 31, 173, 1958.
- W. E. Good, Гордоновская конференция, 1958.
- В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808, 1959.
- В. Н. Цветков, К. Э. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксп. и теорет. физики, 26, 345, 1954.

RELATION BETWEEN THE MOLECULAR WEIGHT AND INTRINSIC VISCOSITY OF STEREOREGULAR POLYMETHYLMETHACRYLATE FRACTIONS IN BENZENE

V. N. Tsvetkov,¹ V. S. Skazka, N. M. Krivoruchko

S u m m a r y

The molecular weights M of a series of isotactic and syndiotactic polymethylmethacrylates (PMMA) have been determined by the light scattering method and the intrinsic viscosities $[\eta]$ of their benzene solutions have been measured. The relation between M and $[\eta]$ over values of M ranging from 0.3×10^5 to 4.5×10^5 is practically described by the equation: $[\eta] = 0.468 \times 10^{-4} M^{0.77}$ established earlier for atactic PMMA.

This shows that the mean hydrodynamic dimensions of PMMA molecules in benzene do not change with change in stereoregularity of the molecular structure.