

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1962

СЕЛЕКТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ

I. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСТВОРИМОСТЬ

9 : 1 СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель

1. Введение

При получении стеклообразных полимеров, содержащих амидные или карбоксильные боковые группы, следует считаться с возможными осложнениями, возникающими в самом процессе полимеризации и при дальнейшей обработке за счет селективных внутри- и межцепенных взаимодействий. Эти взаимодействия влияют на конформацию и растворимость макромолекул в более широких пределах, нежели у обычных полимеров, монотонно изменяющих свои свойства при постепенном изменении температуры или состава растворителя. В частности, при селективной вариации растворителя макромолекулы с $-COOH$ и $-CONH_2$ -группами в результате обрыва и новообразования водородных связей или появления ионизированных групп могут превращаться из обычного полимера в полиэлектролит или из «вулканизованного» полимера в растворимый полимер. Особенно удобно проследить за этими превращениями в системах привитых или статистических сополимеров, где селективность взаимодействий повышается из-за различия растворимостей звеньев или блоков различного состава.

Приводимые ниже данные, касающиеся своеобразных свойств 9 : 1 сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты, не следует рассматривать как исчерпывающее исследование. Предлагаемая работа, однако, иллюстрирует возможности метода селективной вариации растворителя в применении к исследованию внутренней структуры сложных макромолекул и строения некоторых гелей. (Применение этого метода к изучению строения глобулярных белков и полимерных амидов см. в работах [1—3].) Кроме того, в работе предложен новый экспериментальный подход к изучению полиэлектролитов. Часть приводимых ниже данных была получена еще в 1958 г., но так как они были опубликованы в малодоступном издании [4], представлялось целесообразным включить их в настоящее сообщение.

2. Материалы и методика

Исследовали два промышленных образца сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты из разных партий. Один — в нефракционированном виде, а второй был расфракционирован дробным осаждением метанолом из ацетонового раствора¹. Перед опытами полимеры стандартным образом очищали от производственных примесей. Растворители — ацетон, дихлорэтан, диметилформамид (ДМФА) и этилацетат — обезвоживали и перегоняли обычным образом. В тех опытах, где применяли водные смеси растворителей, использовали дистиллированную воду, подведенную $NaOH$ до рН 10—11. Применение буферных растворов в данном случае противопоказано ввиду кристаллизации солей.

¹ Фракционирование было выполнено С. Я. Любиной в лаборатории В. Н. Цветкова. Приносим ей искреннюю благодарность за предоставление фракций.

Измерения характеристической вязкости $[\eta]$ производили в Остравальдовских вискозиметрах, диаметр капилляров которых варьировался в соответствии с условиями опыта. Поправка на градиентную зависимость $[\eta]$ не делалась. Вносимая ошибка не должна превышать при этом нескольких %. [5].

Коэффициенты седиментации фракций S_0 были получены экстраполяцией седиментационных коэффициентов S к бесконечному разбавлению на совмещенных графиках S vs C и S vs SC [6]. S были измерены в масляной ультрацентрифуге Сведберга при 40 000 об/мин. Приведение к 20° и атмосферному давлению осуществляли стандартным образом (см. [5] и библиографию к [5]).

3. Результаты и их обсуждение

А. Нефракционированный полимер. Этот полимер имел средневесовой молекулярный вес около 2×10^6 (оценка была произведена по рассеянию света) и содержал в среднем одну карбоксильную группу на каждые 10 звеньев. Введение в полиметилметакрилатную цепочку этих групп дает себя знать уже при растворении.

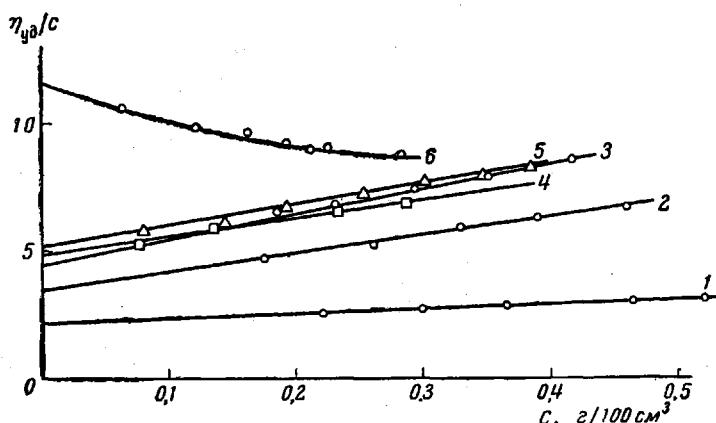


Рис. 1. Концентрационная зависимость η_{ud}/c для нефракционированного сополимера в смешанном растворителе дихлорэтан — ДМФА при содержаниях ДМФА (объемн. процент):

1—10, 2—40, 3—70, 4—80, 5—90 и 6—100 %

Как известно, полиметилметакрилат с легкостью растворяется в дихлорэтане. 10% звеньев метакриловой кислоты полностью подавляют растворимость. Полимер очень быстро и интенсивно набухает, но не растворяется. Соответствующий опыт весьма эффектен. Можно ввести в сосуд с дихлорэтаном небольшой кубик полимера и выдержать его несколько часов до почти десятикратного увеличения линейных размеров при сохранении формы. Добавление затем нескольких капель ДМФА приводит к тому, что образец исчезает буквально на глазах в течение нескольких минут. Причина подобного поведения становится понятной, если проанализировать рис. 1, где приведено обычное построение для расчета характеристической вязкости при различных составах растворителя. Линии изменяющегося наклона и возрастающих $[\eta]$ соответствуют увеличению концентрации ДМФА. Как видно из рисунка, вплоть до 90% ДМФА приведенная вязкость полимера подчиняется правилу Хаггинса

$$\eta_{ud}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

Однако при переходе от 90% к чистому ДМФА происходит резкое превращение и получается график приведенной вязкости, типичный для слабо ионизированного полиэлектролита, а $[\eta]$ возрастает примерно вдвое против величины при 90% ДМФА.

На рис. 2 приведены аналогичные графики, полученные в чистых ацетоне и этилацетате. Они напоминают прямую 1, снятую при малой концентрации ДМФА, т. е. вблизи предела растворимости.

Эти результаты можно интерпретировать следующим образом. В малополярных растворителях происходит избирательная сольватация метилметакрилатных звеньев сополимера, благодаря которой он в сущности и удерживается в растворе. Полиметакриловая кислота в этих растворителях нерастворима. Для растворения ее необходимы электролитическая диссоциация карбоксилов или, по крайней мере, образование водородных связей между карбоксилами и растворителем.

Если эти условия не выполняются, полимер оказывается полностью «вулканизированным» за счет интенсивного внутри- и межцепочечного образования водородных связей вида

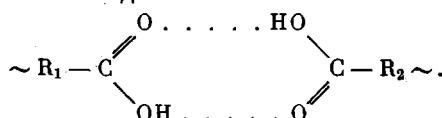


Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{уд}}/c$ от c для нефракционированного сополимера: 1 — в этилацетате, 2 — в ацетоне

Эти очевидные рассуждения справедливы и для объяснения поведения сополимера, в котором звенья метакриловой кислоты беспорядочно расположены вдоль (растворимой) полиметилметакрилатной цепи. В ацетоне и этилацетате, содержащих карбонильный кислород, эти звенья, видимо, еще могут вступать в водородную связь с растворителем, во всяком случае растворитель конкурирует здесь с межцепными Н-связями, а так как количество последних в общем невелико, сополимер в целом растворяет- ся без особых осложнений.

В дихлорэтане этот механизм растворимости не имеет места, и тем более там нет ионизации. Поэтому при внесении полимера в дихлорэтан почти все существовавшие ранее карбоксил-карбоксильные контакты сохраняются, а «растворение» полиметилметакрилатных цепочек между ними и приводит к наблюдавшемуся сильному набуханию.

ДМФА является очень слабым конкурирующим агентом по отношению к водородным связям. Однако он является в то же время умеренно ионизующим агентом; известно, что целый ряд карбоновых кислот диссоциирует в ДМФА [7]. Поэтому можно сказать, что он является растворителем связанных карбоксильных групп, тогда как дихлорэтан таковым не является. На рис. 3, а схематически изображены межцепные водородные связи в сополимере до добавления ДМФА. Благодаря им сополимер ведет себя, как вулканизированный полиметилметакрилат. Добавление ДМФА ведет не только к «растворению» карбоксилов, но и к превращению

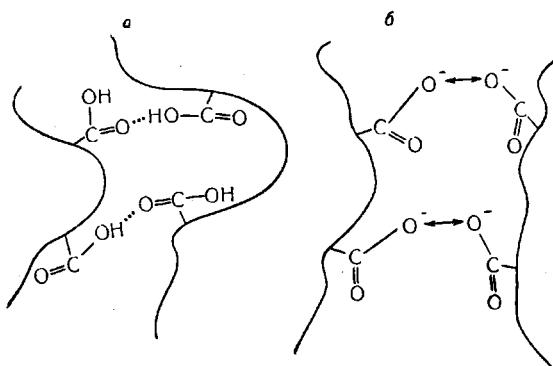


Рис. 3. Изменение межмолекулярного взаимодействия растворенного сополимера: а — в ДХЭ и б — при добавке ДМФА

сил притяжения, т. е. Н-связей, в силы электростатического отталкивания (рис. 3, б) в результате превращения карбоксилов в карбоксилатные ионы. Поэтому происходит быстрое разъединение цепей и растворение полимеров.

Однако ситуация в клубках может оказаться иной. Во-первых, концентрация внутрицепных карбоксил-карбоксильных Н-связей значительно выше, чем межцепных, просто потому, что локальная концентрация их внутри клубка намного выше средней концентрации в разбавленном растворе. Во-вторых, должна, вероятно, оказаться некоторая кооперативность при их образовании или разрушении. Последнее обстоятельство, между прочим, помогает понять, почему в некоторых случаях водородные связи приводят к стержневидным самоподдерживающим конформациям типа α -спиралей Полинга — Кори ([1, 2] и библиография к этим работам), для которых закон вязкости $[\eta] = KM^a$ удовлетворяется со значениями экспонента a , близкими к 2, а в других — к более или менее глобулярным структурам с низкими значениями a ($\leq 0,5$) или просто к «замороженным» клубковым конформациям с внутренними Н-связями (как, например, в рибонуклеиновой кислоте микросом [8]).

В нашем случае карбоксильные группы в среднем разделены последовательностями из девяти гидрофобных звеньев. Какую бы макроконформацию ни принимала цепочка, здесь не могут получаться продольные линии водородных связей, образованные близкими (вдоль цепи) соседями. Поэтому макромолекула должна собираться в обычный статистический клубок. При этом, однако, возникают случайные константы между дальними (вдоль цепи) карбоксилами, и благодаря образованию Н-связей точки контакта оказываются жестко закрепленными. Развитие серии таких контактов в объеме клубка приводит к закреплению его конформации, хотя из приводимых ниже данных видно, что он не более компактен, чем обычные клубки. Скорее он обладает таким же объемом, но лишен свободы изменять мгновенные конформации. Как бы то ни было, потеря жесткости возможна у такого клубка лишь при одновременном расщеплении достаточно большого числа водородных связей, и это означает, что переход его в состояние обычного набухшего клубка должен обладать известными чертами кооперативности. Это видно на рис. 4, где характеристическая вязкость дана в функции от концентрации ДМФА; некоторый намек на скачкообразный переход имеется именно в диапазоне 90—100% ДМФА, где более или менее компактный клубок превращается в набухший полианион. Очевидно, именно в этом диапазоне начинается интенсивная ионизация, и в этом смысле конформационный переход напоминает разрушение α -спирали в полиглютаминовой кислоте при вариации pH [9].

На рис. 5, б даны значения приведенной вязкости сopolимера в 4 : 1 ацетон-водной смеси, pH 10. За счет гораздо дальше прошедшей ионизации здесь $[\eta]$ уже в 10 раз больше, чем в «нейтральных» растворителях. Такие превращения уже явным образом выходят за рамки простого набухания, указывая на наличие структурного перехода. Вместе с тем обращает на себя внимание аномально крутое спадание прямой $\eta_{\text{дв}}/c$ vs c в очень узком диапазоне концентрации вместо роста $\eta_{\text{дв}}/c$ с разбавлением, как в ДМФА. Очевидно, это можно приписать очень сильной ассоциации молекул за счет гидрофобных звеньев, для которых вода является сильным осадителем; ассоциация эта, вероятно, подавляется в достаточной мере лишь при бесконечном разбавлении, будучи преодолена кулоновыми силами отталкивания. Этим ацетон-водная смесь отличается от ДМФА, являющегося растворителем для всех звеньев сopolимера.

Аналогичный эффект получается и при добавлении подщелоченной воды к ДМФА (рис. 5, а). При этом удается захватить максимум, столь часто наблюдавшийся на кривых приведенной вязкости водных растворов полиэлектролитов. Нам представляется неуместным в пределах данной статьи, посвященной свойствам одного конкретного сopolимера, заниматься обсуж-

дением различных точек зрения на природу этого максимума [10], но мы хотели бы в связи с рис. 1, 3 и 5 обратить внимание на другое обстоятельство.

Наш сополимер, сочетающий в себе гидрофобные и гидрофильные звенья, несмотря на простой химический состав, богаче свойствами (если можно так выразиться), нежели многие «классические» полиэлектролиты, растворимые только в воде. Например, верхняя кривая рис. 1 является, по-видимому, первым в литературе примером проявления полиэлектролитных свойств в существенно неводном растворе. С обычными полиэлектролитами подобные измерения в ДМФА производить невозможно. Между

тем весьма интересно контролировать степень ионизации макроионов, просто варьируя количество ионогенных групп. Для водорастворимых полимеров это

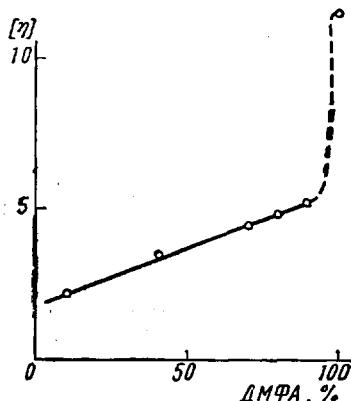


Рис. 4. Зависимость $[\eta]$ нефракционированного сополимера в ДХЭ от содержания ДМФА

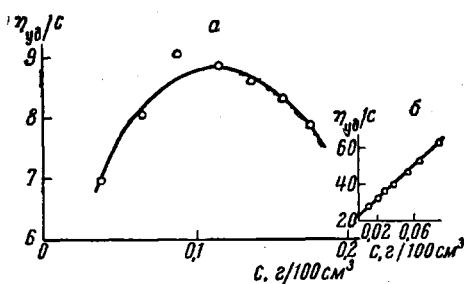


Рис. 5. Изменение вида зависимости η_{sp}/c от c в ДМФА + 20% H_2O при $pH = 11$ (a) и в ацетоне + 20% H_2O при $pH = 12$ (б)

количество неминуемо должно быть большим. Поэтому все опубликованные до сего времени исследования полиэлектролитов относились к полимерам, содержащим ионогенные группы в каждом звене. Сополимеры, родственные описанному в настоящей статье, позволяют исследовать проблему с другого конца, начиная от очень малых концентраций ионогенных звеньев. Они являются, кроме того, удобными моделями некоторых природных полимеров, также состоящих из гидрофобных и гидрофильных звеньев.

Возвращаясь к рис. 5 и задаваясь вопросом, почему, несмотря на ожидаемое усиление ионизации (за счет воды), размеры молекулы (т. е. $[\eta]$) в ДМФА-водной смеси меньше, чем в чистом ДМФА, мы можем приписать это скатие набухшего клубка высаживающему действию воды на последовательности метилметакрилатных звеньев. Весьма вероятно также, что здесь в отличие от опыта с ацетон-водной смесью ассоциация полностью подавлена, ибо ДМФА — лучший растворитель полиметилметакрилата, чем ацетон.

Б. Ф а к ц и и. Для уточнения некоторых высказанных выше предположений были измерены S_0 и $[\eta]$ в этилацетате и $[\eta]$ в ДМФА трех фракций другого образца сополимера того же состава. Результаты этих измерений представлены ниже и на рис. 6, а и б и 7.

Фракция	M_{η}	$[\eta]_{\text{эт-ад}}$	$S_{\text{эт-ад}}$	$[\eta]_{\text{ДМФА}}$
II	$4,82 \cdot 10^6$	3,60	$49,0 \cdot 10^{-13}$	12,50
V	$3,41 \cdot 10^6$	2,85	$42,0 \cdot 10^{-13}$	4,00
IX	$1,55 \cdot 10^6$	1,18	$27,5 \cdot 10^{-13}$	1,50

Молекулярный вес M_{η} был рассчитан по формуле Флори

$$(2,5 \times 10^6) = \frac{N \eta_0^4}{1 - \frac{1}{V_p}} S_0 ([\eta] / M_{\eta}^2)^{1/4}$$

где η_0 — вязкость этилацетата при 20° (равная 0,455 cn), N — число Авогадро, ρ — плотность этилацетата (0,901 g/cm^3), \bar{V} — парциальный удельный объем. Измеренный цикнометрически, он оказался $0,79 \pm 0,01$, что практически совпадает с рассчитанным значением 0,78, полученным при подстановке \bar{V} полиметилметакрилата и полиметакриловой кислоты в общую формулу $\bar{V} = \varphi \bar{V}_1 + (1 - \varphi) \bar{V}_2$, где φ — молярная доля в со-

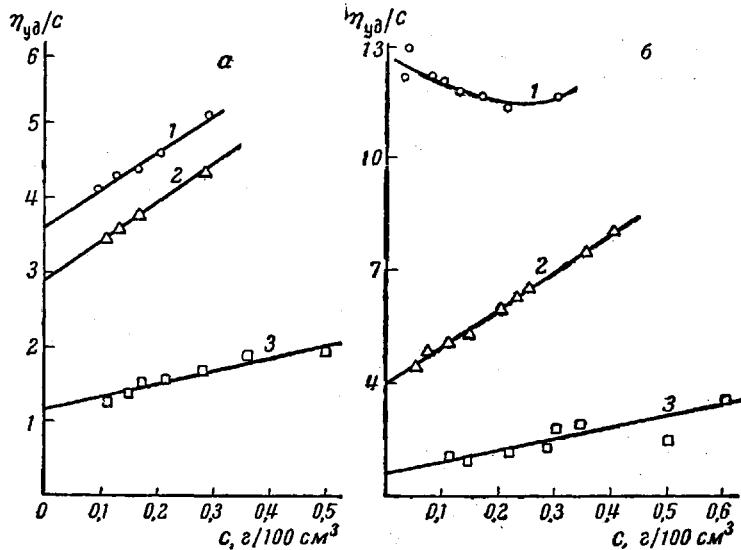
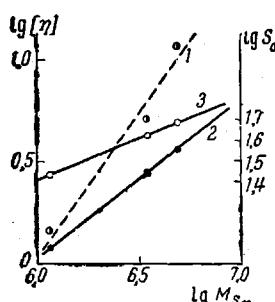


Рис. 6. Зависимость η_{sp}/c от c для фракций сополимера: *а* — в этилацетате, *б* — в ДМФА
1 — фракция II; 2 — фракция V; 3 — фракция IX

полимере мономерных звеньев сорта 1, чистый полимер из которых имел бы парциальный удельный объем \bar{V}_1 . Мы неоднократно показывали, что рассчитанный по этой формуле вес M_{sp} наиболее близок к весу M_{sD} , полученному при измерениях седиментации и диффузии ([5], см. также [11], [12] и [13]), и для достаточно узких фракций несколько меньше средневязкостного молекулярного веса. Мы пользовались при расчетах значением 0,79, совпадающим с \bar{V} чистого полиметилметакрилата в этилацетате [6]. Из рис. 6, *б* видно, что поведение фракций отличается от поведения нефракционированного полимера: выраженный полиэлектролитный эффект наблюдается лишь для самой тяжелой фракции. Поскольку остальные две функции также достаточно высокомолекулярны, эти различия нельзя приписать недостатку

Рис. 7. Двойная логарифмическая зависимость для фракций сополимера:
1 — $[\eta]$ от M_{sp} в ДМФА; 2 — $[\eta]$ от M_{sp} в этилацетате и 3 — S_0 от M_{sp} в этилацетате



карбоксильных групп из-за меньшей длины цепей. Более естественно предположение, что фракционирование этого сополимера по молекулярному весу сопровождается фракционированием по составу, т. е. молярная концентрация метакриловой кислоты в цепях возрастает с увеличением молекулярного веса. Этот факт сам по себе представляет значительный интерес и безусловно нуждается в дальнейшем изучении;

накопление ионизуемых групп в тяжелых фракциях должно специфически отражаться и на кинетике полимеризации.

Этим объясняется, по-видимому, и аномальный наклон прямой $\lg [\eta] - \lg M$ для ДМФА (рис. 7). Следующее из него значение экспонента $a = 1,4$ (т. е. $[\eta]_{\text{ДМФА}} \sim M^{1.4}$) превышает ожидаемое его увеличение при переходе от этилацетата к ДМФА, так как нет никаких оснований предполагать, что набухание клубка после разрыва водородных связей и превращения его в макроион (ср. в этой связи [5]) приводит к жесткой асимметричной конформации. Скорее мы имеем здесь дело с одним из «ложных наклонов», против неверной интерпретации которых мы предостерегали в работах [4] и [13]. Причиной его в данном случае является необычная гидродинамическая гомология [13]: хотя гидродинамические свойства сополимера и меняются монотонно с M , но эта монотонность обусловлена не только нормальными факторами — изменением размеров и (или) формы с M , но и новым дополнительным фактором — односторонне направленным изменением состава с M . В свою очередь это вызывает дополнительное набухание полизелектролитной природы и более крутой подъем прямой $\lg [\eta] - \lg M$.

Эта интересная особенность данного сополимера лишний раз подчеркивает, насколько опасно интерпретировать значения экспонента a в соотношении $[\eta] = KM^a$ в терминах формы или жесткости цепочек (ср. [13]). В то же время сам факт резкого изменения наклона при переходе от этилацетата к ДМФА подтверждает высказанные ранее соображения о характере происходящего структурного превращения сополимера.

Вероятно, распределение макромолекул по составу обусловлено некоторыми особенностями полимеризации данного сополимера, которые тоже связаны с селективными взаимодействиями карбоксильных групп. Этот вопрос будет рассмотрен в специальном сообщении.

Заметим в заключение, что, так как V полиметилметакрилата и сополимера практически совпадает, вариация содержания метакриловой кислоты в звеньях не могла заметным образом отразиться на определении M_{sn} .

На возможность обнаружения необычных свойств у сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты впервые указал нам С. Е. Бреслер. Мы пользуемся этой приятной возможностью выразить ему искреннюю признательность за проявленный им интерес к настоящей работе.

Выводы

Исследование растворимости и вязкости 9 : 1 сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты в различных растворителях выявляет наличие селективных взаимодействий, проявляющихся в образовании карбоксил-карбоксильных водородных связей. Благодаря этим связям в дихлорэтане сополимер ведет себя как набухающий спиртый гель, но сразу же растворяется при добавлении ДМФА, ионизирующего внешние карбоксили и расщепляющего тем самым межцепные Н-связи. С увеличением концентрации ДМФА до 90% происходит монотонное набухание молекул, а в чистом ДМФА сополимер ведет себя как полизелектролит. Вероятно, резкое структурное превращение в узком диапазоне концентраций ДМФА связано с кооперативным распадом внутрицепных водородных связей и одновременной ионизацией карбоксилиов. Полизелектролитные свойства сополимера исследовались также в ацетон- и ДМФА-водных смесях.

Исследование трех сравнительно узких фракций седиментацией в ультрацентрифуге и вискозиметрией подтверждает наличие структурного превращения при переходе от «нейтрального» растворителя этилацетата к ДМФА, а также выявляет увеличение концентрации карбоксильных групп в цепях с ростом молекулярного веса. Поэтому фракционирование такого сополимера осуществляется одновременно по M и по составу.

Отмечено, что сополимеры типа исследованного обладают рядом специфических достоинств (по сравнению с обычными водорастворимыми полиэлектролитами), облегчающих экспериментальное исследование свойств полиэлектролитов в растворе.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Б р е с л е р, В. П. К у ш н е р, С. Я. Ф р е н к е л ь, Биохимия, 24, 685, 1959.
2. S. Frenkel, P. Org, C. r. ac. sci., 250, 1646, 1960.
3. Г. М. Ч е т и р к и н а, В. Г. А л д о ш и н, С. Я. Ф р е н к е л ь, Высокомолек. соед., 1, 1133, 1959.
4. S. Ja Frenkel, Magyar Tudomanyos Akademia, Kemiai Tudomanyok Ossz-talyanak, Közlemenyel, 14, 63, 1960.
5. В. Г. А л д о ш и н, М. Н. С а в и ц к а я, С. Я. Ф р е н к е л ь, Высокомолек. соед., 2, 347, 1960.
6. A. F redrik, V. E r i k s s o n, Acta Chem. Scand., 7, 623, 1953.
7. V. D e a l, F. W y l d, Anal. Chem., 27, 47, 1955.
8. P. D o t y, Coll Czechoslovak. Chem. 22, 5, 1957.
9. P. D o t y, J. Polymer Sci., 23, 851, 1957.
10. D. O. J o r d a n, T. K u h n c e v, Polymer, 1, 193, 1960.
11. М. И. С а в и ц к а я, С. Я. Ф р е н к е л ь, Ж. физ. химии, 32, 1063, 1958.
12. Т. И. С а м с о н о в а, С. Я. Ф р е н к е л ь, Коллоидн. ж., 20, 67, 1958.
13. С. Я. Ф р е н к е л ь, Высокомолек. соед., 2, 731, 1960.

SELECTIVE INTERACTIONS IN POLYMER CHAINS.

I. HYDRODYNAMIC PROPERTIES AND SOLUBILITY OF 9:1 METHYL METHACRYLATE-METHACRYLIC ACID COPOLYMER

V. G. Aldoshin, S. Ya. Frenkel

S u m m a r y

Solubility and viscosity studies of 9 : 1 methyl methacrylate-methacrylic acid copolymer in a number of solvents has revealed the presence of selective interactions, manifested in the formation of carboxyl — carboxyl hydrogen bonds. Owing to the latter, in dichloroethane the copolymer behaves as a crosslinked gel, but it immediately dissolves on adding DMF which ionizes the outer carboxyl groups and thereby cleaves the interchain hydrogen bonds. Continuous swelling of the copolymer takes place with increase in DMF concentration up to 90%, while in pure DMF the copolymer behaves as a polyelectrolyte. The sharp structural transformation in the narrow range of DME concentrations is seemingly due to cooperative rupture of the intramolecular hydrogen bonds and concurrent ionization of the carboxyls. The polyelectrolyte properties of the copolymer were also studied in acetone and DMF-water mixtures. Ultracentrifugal sedimentation and viscometric studies of three comparatively narrow fractions confirmed the existence of a structural transformation on passing from an «inert» solvent such as ethyl acetate to DMF and also showed an increase in carboxyl groups in the chains with increase in molecular weight. Fractionation of such a copolymer therefore takes place simultaneously with respect both to M and to the composition. It is noted that such type of copolymers has a number of characteristic advantages (as compared with ordinary water-soluble polyelectrolytes) facilitating the experimental study of polyelectrolytes in solution.