

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1964

УДК 678.01:53+678.744

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ФРАКЦИЙ
СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА — МЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

B. A. Мягченков, E. B. Кузнецов, H. И. Доминова

В работе [1] на примере сополимера метилметакрилата (ММА) — метакриловой кислоты (МАК) состава 20% МАК, 80% MMA и 10% МАК, 90% MMA (по субстрату) кондуктометрическим методом были изучены полиэлектролитные свойства указанных сополимеров в ацетоне. Целью данной работы было дальнейшее изучение свойств ряда статистических сополимеров MMA — МАК в других неводных растворителях и влияния на вязкостные характеристики этих систем органических и неорганических электролитов.

Техника эксперимента

Мономеры перед употреблением дважды перегоняли в вакууме в токе сухого углекислого газа при остаточном давлении 45 мм. Показатели преломления (при 20°) для MMA и МАК равны соответственно 1,4161 и 1,4314.

Процесс блочной сополимеризации проводили при 40° и концентрации инициатора (динитрил азоизомасляной кислоты) 0,08%. Аналогично работам [1, 2] процесс сополимеризации обрывали введением избытка бензина при достижении конверсии 6 и 8% соответственно для субстратов состава 30% МАК, 70% MMA и 45% МАК, 55% MMA (концентрации весовые). Сополимер, соответствующий составу субстрата 30% МАК, 70% MMA, обозначим через А, а соответствующий 45% МАК, 55% MMA — через В. После переосаждения из спиртовых растворов избытком дистиллированной воды сополимеры высушивали в вакууме до постоянного веса. Сополимеры А и В были расфракционированы методом дробного осаждения из 1,2% растворов. Растворителем для А служила смесь ацетон — диметилформамид (ДМФА) 19 : 1, осадителем — смесь бензин — ацетон. Характерной особенностью фракционирования являлось то, что состав смеси бензин — ацетон менялся с последовательным увеличением доли бензина (табл. 1).

**Состав осадителя для сополимера А
на различных стадиях фракциони-
рования**

Состав осадителя	Номера выса- женных фрак- ций
Бензин — ацетон 1 : 3	1—8
Бензин — ацетон 1 : 2	9—18
Бензин — ацетон 1 : 1	19—22

вали тимоловый синий и фенолфталеин [3]. Для контроля проведено индикаторное титрование полиметакриловой кислоты и титрование ряда фракций на потенциометре ЛП-58 со стеклянными электродами. Данные получались сходящимися; содержание МАК определяли аналогично [2].

Из 22 фракций сополимера А 19 имели МАК ($27,1 \pm 0,3$ %), для сополимера В 6 из 7 фракций имели МАК ($39,2 \pm 0,5$ %). В дальнейших исследованиях не исполь-

зуются диметилформамидные растворы

для сополимера В, а для сополимера А — смесь бензин — ацетон 1 : 2.

Было получено 7 фракций сополимера В. Фракции титровали водными и спиртовыми растворами едкого калия.

Наиболее хорошие результаты давал ме-

тод обратного титрования. Концентрация титруемого диметилформамидного раствора

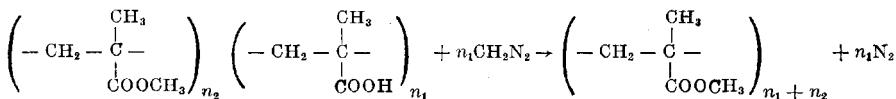
0,004 г/см³, в качестве индикаторов использо-

зовали 3 фракции А и 1 фракцию В, отличающиеся содержанием в них метакриловой кислоты от $(27,1 \pm 0,3)\%$ для А и $(39,2 \pm 0,5)\%$ для В.

Вязкостные измерения проводили на стандартном вискозиметре Оствальда — Пинкевича с диаметром капилляра 0,6 мм при 20°. Для определения молекулярных весов фракций осуществлена эфиризация кислотных групп в сополимере путем обработки фракций диазометаном [4, 5]. Диазометан получали из ацетамида [6].

Сополимер обрабатывали бензольным раствором диазометана (концентрация 0,03 г/см³). По мере метилирования происходило растворение полимера в бензоле, причем полное растворение может служить качественным критерием полноты метилирования.

Реакция метилирования протекает по схеме:



Растворители обезвоживали и очищали согласно [7].

Из бензольных растворов известных концентраций определяли молекулярный вес M_n метилированных фракций по формуле $[\eta] = 0,73 \cdot 10^{-2} M_n^{0,76}$ [8], где $[\eta]$ — предельное число вязкости ($\text{мл}/\text{г}$).

Молекулярный вес соответствующей фракции, подвергнутой метилированию, определяли по формуле: $M = M_n [1 - a'(1 - b)]$, где a' — весовая доля МАК в сополимере, $b = 0,86$ — отношение молекулярных весов МАК и ММА.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Сополимеры MMA — МАК с содержанием МАК выше 20% в литературе не описаны, так как процесс сополимеризации становится очень бурным после достижения гель-эффекта [9]. Прерывая реакцию сополимеризации на ранних стадиях (конверсия менее 10%), можно избавиться от осложнений при достижении гель-эффекта и, кроме того, получить одно-

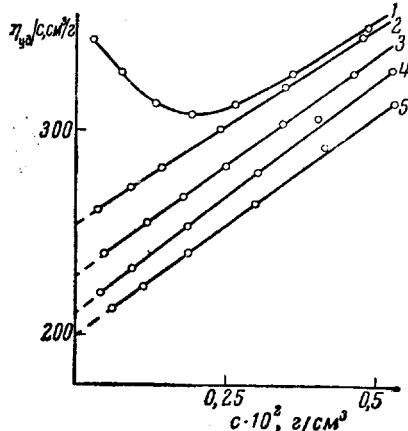


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость числа вязкости от концентрации для 1-й фракции сополимера А в ДМФА:

1 — чистый ДМФА; 2 — ДМФА + 0,1 н. КЖ; 3 — ДМФА + 0,3 н. КЖ; 4 — ДМФА + 0,5 н. КЖ; 5 — ДМФА + 1 н. КЖ

Рис. 2. Зависимость числа вязкости от концентрации для 5-й фракции сополимера А в ДМСО:

1 — чистый ДМСО; 2 — ДМСО + 0,02 н. малоновой кислоты; 3 — ДМСО + 0,2 н. малоновой кислоты; 4 — ДМСО + 0,5 н. малоновой кислоты

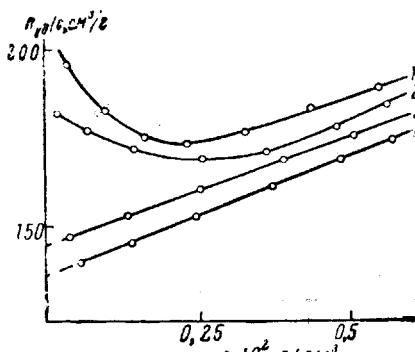


Рис. 2

родный по составу сополимерный продукт [1, 2].

Ввиду наличия ионогенных групп в цепи макромолекул, особый интерес представляет изучение свойств растворов в различных органических растворителях.

Следует отметить, что сополимеры ММА — МАК имеют весьма ограниченный круг растворителей, что обусловлено одновременным наличием в макромолекулах полярных (МАК) и неполярных (ММА) групп. Ряд

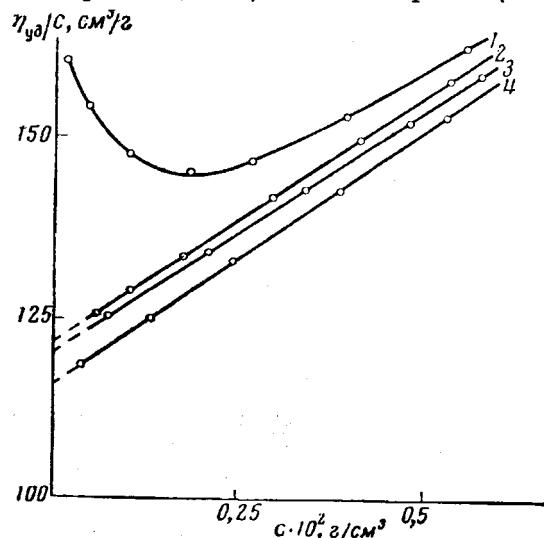


Рис. 3. Зависимость числа вязкости от концентрации для 1-й фракции сополимера А в ДМФА:

1 — чистый ДМФА; 2 — ДМФА + 0,5 н. КЖ; 3 — ДМФА + 0,5 н. малоновой кислоты

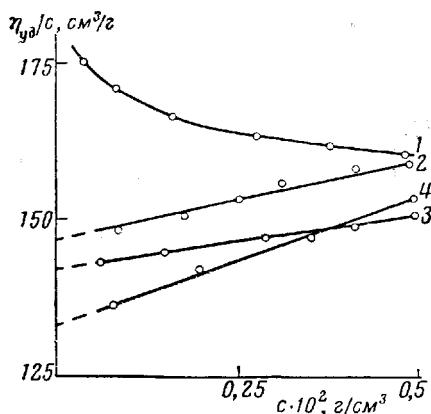


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость числа вязкости от концентрации для 1-й фракции сополимера В в метаноле:

1 — чистый метанол; 2 — метанол + 0,5 н. МАК; 3 — метанол + 0,5 н. малоновой кислоты; 4 — метанол + 0,5 н. КЖ

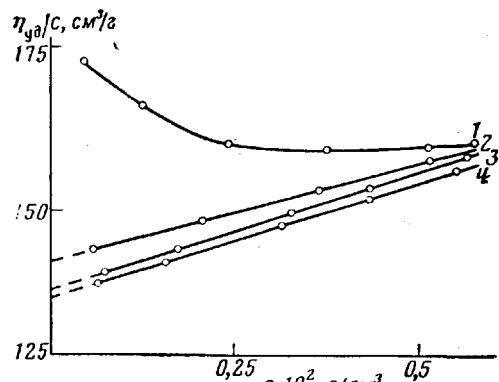


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость числа вязкости от концентрации для 2-й фракции сополимера В в ДМФА:

1 — чистый ДМФА; 2 — ДМФА + 0,1 н. КЖ; 3 — ДМФА + 0,3 н. КЖ; 4 — ДМФА + 0,5 н. КЖ

наиболее характерных данных приведен на рис. 1—5. Разбавление осуществляли по изоионному принципу.

Аналогичные результаты получаются и для других фракций сополимеров А и В в диметилформамиде (ДМФА), диметилсульфоксиде (ДМСО) и абсолютированном метиловом спирте при введении органических и неорга-

нических веществ: малоновой кислоты, йодистого калия, МАК. Из приведенных данных видно, что для всех указанных случаев имеют место типичные полиэлектролитные зависимости числа вязкости от концентрации.

Для большей наглядности на рис. 6 приведены зависимости $c/\eta_{\text{уд}}$ от $c^{1/2}$ для ряда фракций сополимеров. Указанные зависимости прямолинейны, что характерно для полиэлектролитов [10]. Для нахождения истинного предельного числа вязкости $[\eta]_{\infty}$ строили зависимость $[\eta]^{1/2}$ от $p^{-1/2}$ и экстраполяцией к $p \rightarrow \infty$ находили $[\eta]_{\infty}$ (см. рис. 7) [11, 12]. Здесь p — нормальность раствора. Как известно, $[\eta]_{\infty}$ характеризует размеры макромолекулы сополимера в случае полной экранирования зарядов при добавлении низкомолекулярного электролита. Используя данные о молекулярных весах, для соответствующих фракций после метилирования строили двойные логарифмические зависимости истинного предельного числа вязкости от молекулярного веса в ДМФА (рис. 8). Из этих данных константами в уравнении Штаудингера — Марка являются: $K = 8,5 \cdot 10^{-2}$, $a = 0,545$ для сополимера А и $K = 9,7 \cdot 10^{-2}$, $a = 0,51$ для сополимера В. Факт прямолинейности этих зависимостей не является очевидным и свидетельствует о неизменности формы макромолекул сополимеров различного молекулярного веса в случае полной экранирования. Из того, что для сополимеров А и В $a < 0,55$, можно сделать вывод о сильном сжатии макромолекул сополимеров при больших ионных силах растворов и возникновении плотного клубка. Особый интерес вызывает тот факт, что константы K и a для сополимеров А и В близки друг к другу и это лишь подтверждает предыдущие обобщения. Более тщательный

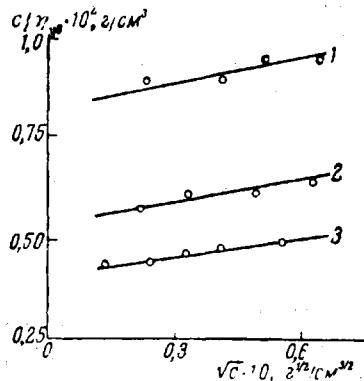


Рис. 6. Зависимость $c/\eta_{\text{уд}}$ от $c^{1/2}$ для ряда фракций сополимеров:
1 — 16-я фракция сополимера А в ДМСО; 2 — 2-я фракция сополимера В в ДМФА; 3 — 3-я фракция сополимера А в ДМФА

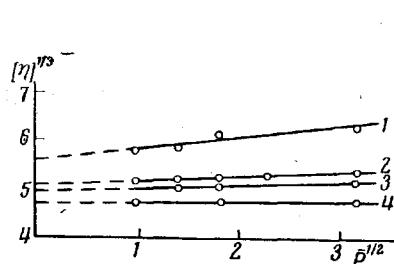


Рис. 7

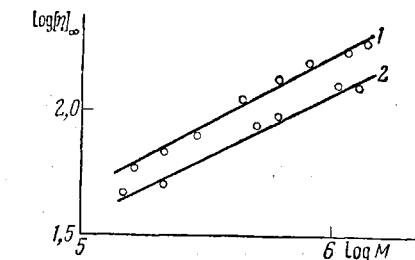


Рис. 8

1 — 1-я фракция А с добавкой КЖ в ДМФА; 2 — 3-я фракция А с добавкой КЖ в ДМСО; 3 — 2-я фракция В с добавкой КЖ в ДМФА; 4 — 4-я фракция В с добавкой малоновой кислоты в ДМСО

Рис. 8. Зависимость $\log_{10}[\eta]_{\infty}$ от $\log_{10}M$ для сополимеров в ДМФА при введении КЖ:

1 — фракции сополимера А; 2 — фракции сополимера В

анализ влияния природы растворителя и низкомолекулярных электролитных веществ, вводимых в систему, в настоящее время невозможен, так как в литературе отсутствуют данные о коэффициентах ионизации указанных веществ в ДМФА, ДМСО и метаноле.

Выводы

1. Для фракций статистических сополимеров состава $(27,1 \pm 0,3)\%$ МАК, $(72,9 \pm 0,3)\%$ MMA и $(39,2 \pm 0,5)\%$ МАК, $(60,8 \pm 0,5)\%$ MMA, однородных по составу, изучены полиэлектролитные свойства в диметилформамиде, диметилсульфоксида, абсолютированном метиловом спирте. Подавление ионизации осуществляли введением низкомолекулярных электролитных органических и неорганических веществ.

2. Показана линейность двойных логарифмических зависимостей истинного предельного числа вязкости от молекулярного веса для указанных сополимеров в диметилформамиде. Вычислены константы K и a в уравнении Штаудингера — Марка для сополимеров в диметилформамиде в случае полной экранации макромолекул.

3. Из вязкостных данных сделан вывод о свернутой форме макромолекул сополимеров при больших ионных силах раствора.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
17 X 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Кочергин, В. П. Барabanov, Высокомолек. соед., 3, 1210, 1962.
2. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, О. А. Исхаков, В. М. Лучкина, Высокомолек. соед., 5, 724, 1963.
3. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд-во ХГУ, 1959.
4. Н. Ф. Пропшлякова, Диссертация, Физико-химический институт им. А. Я. Карпова, М., 1958.
5. А. Katchalsky, H. Eisenberg, J. Phys. Sci., 6, 145, 1951.
6. Т. де Беर, Х. Бэкер, Синтезы органических препаратов, Изд. ин. лит. сб. 6, 1958, стр. 67; сб. 8, 1958, стр. 7.
7. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, Изд-во МГУ, 1961 г.
8. I. Bakendale, S. Bywater, M. Ewans, J. Polymer Sci., 1, 237, 1946.
9. А. П. Александров, Диссертация, КХТИ, 1950.
10. M. Fuoss, P. Strauss, J. Polymer Sci., 4, 96, 1949.
11. M. Fuoss, G. Cathers, J. Polymer Sci., 3, 602, 1948.
12. И. П. Шубцова, Т. С. Дмитриева, В. Б. Счастливцев, С. А. Гликман, Высокомолек. соед., 5, 135, 1963.

VISCOOSITY OF SOLUTIONS OF METHYL METHACRYLATE — METHACRYLIC ACID COPOLYMERS IN ORGANIC SOLVENTS

V. A. Myagchenkov, E. V. Kuznetsov, N. I. Dominova

Summary

The polyelectrolytic properties of compositionally homogeneous fractions of the statistic copolymers 27.1% MA — 72.9% MMA and 39.2% MA — 60.8% MMA in dimethylformamide and dimethylsulfoxide have been investigated. The molecular weights were determined by an independent method after methylation with diazomethane. It has been shown that there is a linear relation between the true limitin viscosity values and the molecular weights in dimethylformamide. The values of the constants K and a of the Staudinger — Mark equation for completely screened molecules have been calculated. It has been concluded that for solutions of high ionic strength the macromolecules may be regarded as spheres, impermeable to the solvent.