

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 12

УДК 678.01 : 53+678.744

ВЯЗКОСТНЫЙ АНАЛИЗ ФРАКЦИЙ СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА 74,9% МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА — 25,1% МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, Л. А. Зальцгендер

Крайне ограниченное число работ посвящено исследованию свойств полиэлектролитов в неводных растворителях [1—4], причем почти все работы проведены с нефракционированными образцами [1, 2, 4]. В работе [5] изучалась зависимость истинных предельных чисел вязкости от величины молекулярного веса в диметилформамиде (ДМФ) для сополимеров метилметакрилата (МАК) — метакриловой кислоты (МАК) состава 27,1% МАК — 72,9% MMA и 39,2% МАК — 60,8% MMA. В данной работе проведено систематическое исследование основных характеристик полиэлектролита в ДМФ и диметилсульфоксида (ДМС) для фракций состава 25,1% МАК — 74,9% MMA.

Модельные сополимеры МАК — MMA представляют особый интерес в связи с возможностью этерификации звеньев МАК в сополимере, что позволяет определить истинные значения молекулярных весов фракций сополимеров из данных по светорассеянию лишь в одном растворителе [5, 6].

Техника эксперимента

Мономеры и растворители очищали аналогично работам [5, 7, 8]. Процесс блочной сополимеризации проводили при 45° и концентрации инициатора (2,2 азо-бисизобутиронитрил) 0,08%. Состав субстрата: 26% МАК — 74% MMA. Аналогично работам [5, 9], сополимеризацию прерывали в начальной стадии введением в полимеризующуюся систему избытка бензина. Конверсию в системе оценивали по весу выпавшего в осадок сополимера, оказавшуюся равной 5%. Фракционирование проводили из 1%-ного раствора. Было получено 12 фракций сополимера; растворителем служил ацетон, осадителем — смесь бензин — ацетон 4 : 1. Для определения процента МАК в сополимере растворы концентрацией $0,005 \text{ г}/\text{см}^3$ оттитровывали спиртовым раствором KOH (титр $0,003433 \text{ г}/\text{мл}$ [5, 9]) при использовании индикатора тимолфталеина. Данные индикаторного титрования хорошо согласуются с данными потенциометрического титрования на приборе ЛП-58.

Метилирование фракций осуществляли аналогично работе [5]; молекулярные веса получающегося полиметилметакрилата определяли методом светорассеяния при помощи визуального нефелометра Цветкова — Сказки [9, 10]. Вязкостные данные получены на стандартном вискозиметре Оствальда — Пинкевича с диаметром капилляра 0,6 мм при 20° . Поправка на кинетическую энергию составляла менее 1% и не учитывалась.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, образец сополимера имеет очень узкое распределение по составу. Здесь x_i — интегральная весовая доля, dw — весовая доля фракций, имеющих содержание МАК от Y до $Y + dY$.

На рис. 2—6 приведены наиболее характерные зависимости вязкостных показателей фракций в ДМФ и ДМС. Максимальное число фракций

в этих измерениях составляет 10. Наиболее общим уравнением для водных растворов полиэлектролитов является уравнение Фуосса с тремя константами A , B , D , связывающее число вязкости η_{sp}/c с концентрацией [11]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}} + D$$

Константа D характеризует предельное число вязкости системы при бесконечных ионных силах ($P \rightarrow \infty$), $[\eta]_0 = A + D$ — предельное число вязкости системы при максимальном полиэлектролитном эффекте (т. е. при $P \rightarrow 0$).

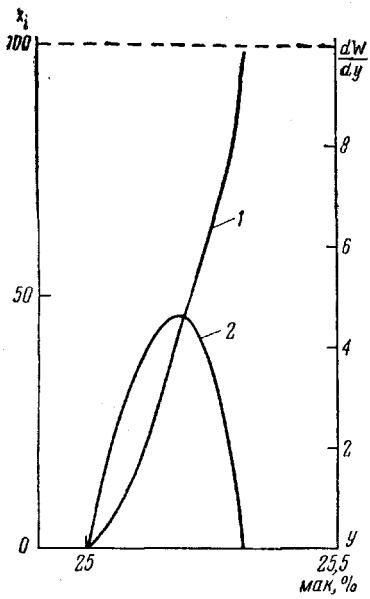


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения по составу сополимера

Константа B характеризует взаимодействие между полионом и противоионом и существенно зависит от диэлектрической постоянной среды. Из рис. 2—6 видно, что уравнение Фуосса приложимо и к неводным полиэлектролитным системам типа сополимеров МАК — ММА [3, 5].

Нами подсчитаны все три константы в ДМФ и ДМС. $D = [\eta]_0$ определяли из экстраполяции зависимости $[\eta]^{1/2}$ от $P^{-1/2}$ к $P \rightarrow \infty$ (рис. 5, 6), A — из экстраполяции зависимости обратного числа вязкости от $1/c$ к $c \rightarrow 0$ (рис. 3). Константу B определяли из угла наклона β зависимости $[(\eta_{sp}/c) - D]^{-1}$ от $1/c$, так как $\operatorname{tg} \beta = -B/A$ (рис. 7).

Рис. 8 иллюстрирует слабую зависимость константы B от величины молекуларного веса.

Данные о светорассеянии прометилированных фракций обработаны по методу асимметрии [9, 12] и сведены в таблицу, где A_2 — второй вириальный коэффициент, $[Z]$ — предельное число асимметрии,

M' — молекулярный вес без учета интерференции, M_1 — молекулярный вес с учетом фактора интерференции. Инкременты показателя преломления фракций определяли на интерферометре ИТР-2 с зеленым фильтром; они имели значения $\Delta n / \Delta c = 0,124 \pm 0,003$ (растворитель — ацетон).

Молекулярный вес, соответствующий фракции сополимера, подвергнутой метилированию, определяли по формуле $M = M_1[1 - (1 - \gamma)Y]$ [5],

Основные данные по светорассеянию прометилированных фракций

Фракция, №	$A_2 \cdot 10^4$	$[Z]$	$M' \cdot 10^{-5}$	$M_1 \cdot 10^{-5}$
1	2,4	1,30	9,27	11,2
2	2,4	1,28	8,58	10,4
3	2,7	1,23	7,28	8,44
4	2,9	1,20	6,92	7,88
5	3,0	1,17	6,08	6,82
6	3,4	1,13	5,41	5,80
7	3,3	1,09	4,38	4,63
8	3,6	1,04	2,51	2,59
9	3,9	1,01	1,63	1,64
10	4,2	1,02	1,24	1,25

где $\gamma = 0,86$ — отношение молекулярных весов МАК и ММА; $Y = 0,251$ — весовая доля МАК в сополимере.

На рис. 9 константы в уравнении Штаудингера — Марка — Хоувинка [13] для $[\eta]_\infty$ имеют следующие значения: $a = 0,48$, $K = 10,72 \cdot 10^{-2}$ для ДМФ с КJ, $a = 0,51$, $K = 16,37 \cdot 10^{-2}$ для ДМФ с МАК и $a = 0,49$, $K = 17,99 \cdot 10^{-2}$ для ДМС с КJ. Значение константы $a \sim 0,5$ согласуется с данными [5, 14], и позволяет рассматривать систему с полным подавлением

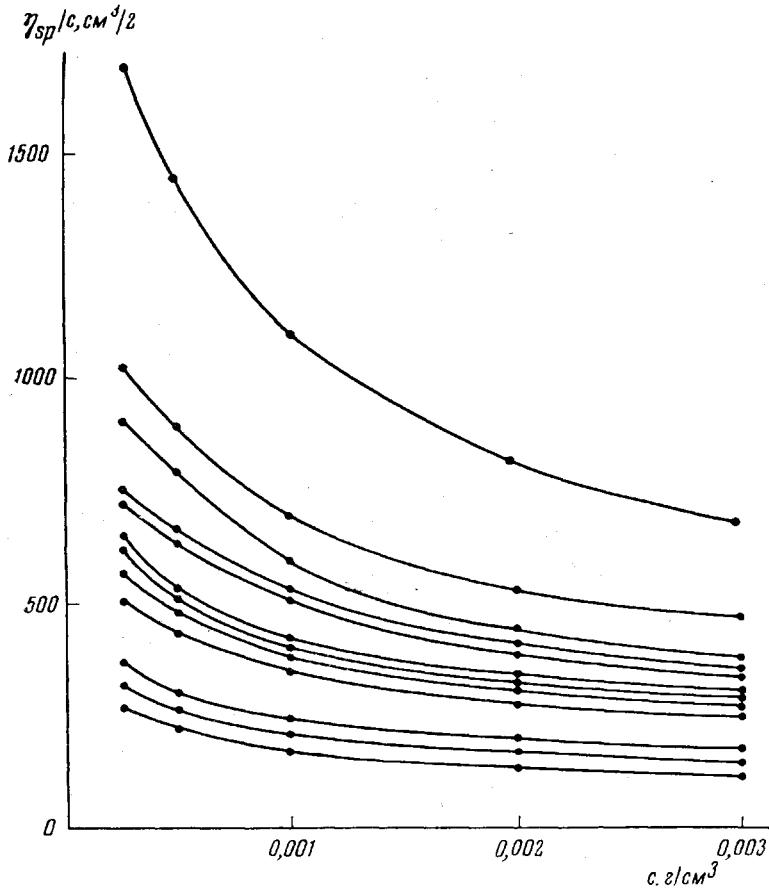


Рис. 2. Зависимость числа вязкости от концентрации для фракций в ДМФ

ионизации как своеобразный раствор в θ -точке [15] (независимо от природы растворителя и низкомолекулярного электролита).

Из рис. 10 $[\eta]_0 = 12,3 \cdot 10^{-4} M^{1,02}$ для ДМФ и $[\eta]_0 = 16,2 \cdot 10^{-4} M^{1,04}$ для ДМС.

Наиболее низкомолекулярные фракции (рис. 2, 3) не укладываются на прямой зависимости $\lg_{10} [\eta]_0$ от $\lg_{10} M$, что, по-видимому, можно объяснить повышением жесткости макромолекул с понижением молекулярного веса [16]. Значение для $a \sim 1$ позволяет рассматривать макромолекулу сополимера 25,1% МАК — 74,9% ММА при максимально достижимой ионизации в ДМФ и ДМС в виде набухшего негауссова клубка, что в большей мере согласуется с представлениями Птицына [17—20], чем с представлениями Качальского [14] ($a = 2$ для максимально ионизированной макромолекулы). Следует отметить, что полиэлектролитные параметры снимали в неводных средах для системы с малым содержанием ионогенных групп (приблизительно на 1 звено МАК приходится 3 звена ММА) и это, естественно, ослабляет электростатическое взаимодействие между ионизированными группами.

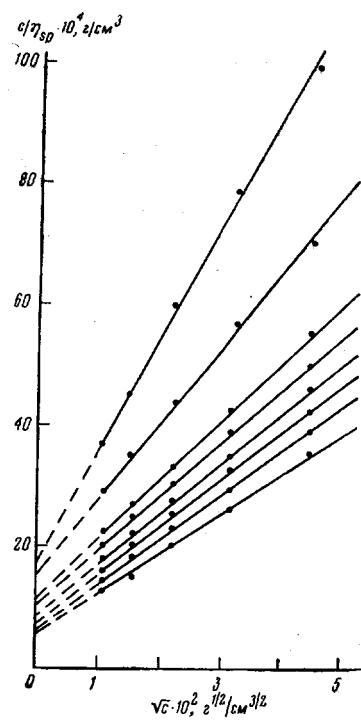


Рис. 3

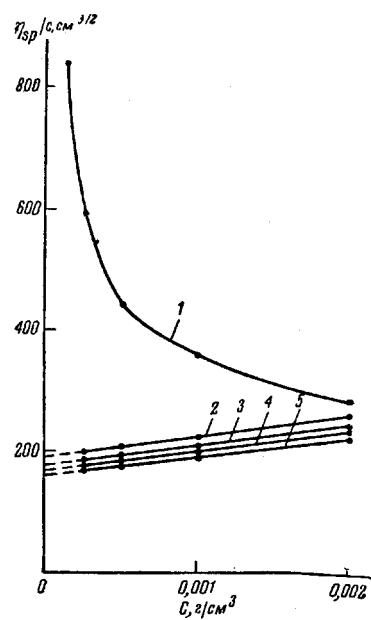


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость обратного числа вязкости фракций от \sqrt{c} в ДМС

Рис. 4. Зависимость числа вязкости от концентрации для 1-й фракции в ДМС:

1 — чистый ДМС, 2 — ДМС + 0,05 н. КЖ, 3 — ДМС + 0,1 н. КЖ, 4 — ДМС + 0,2 н. КЖ, 5 — ДМС + 0,3 н. КЖ

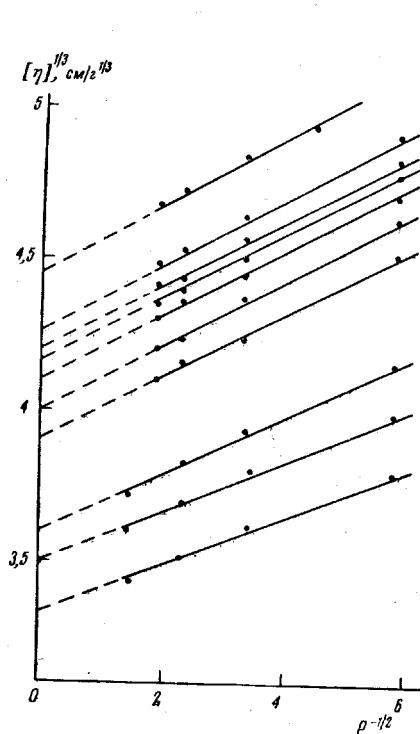


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $[\eta]^{1/3}$ от $P^{-1/2}$ для фракций в ДМФ с добавкой КЖ

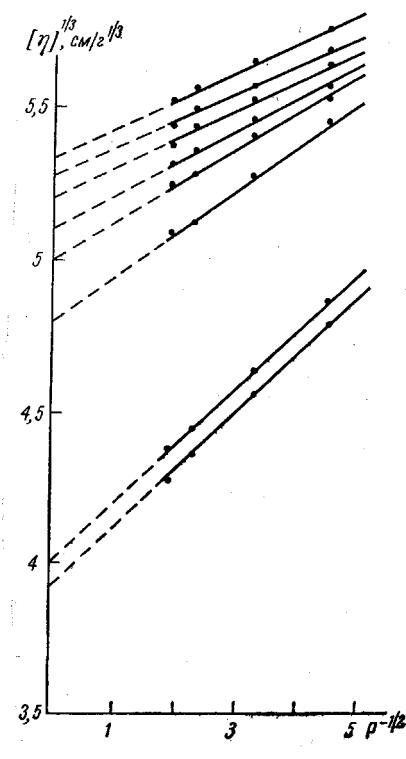


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость $[\eta]^{1/3}$ от $P^{-1/2}$ для фракций в ДМС с добавкой КЖ

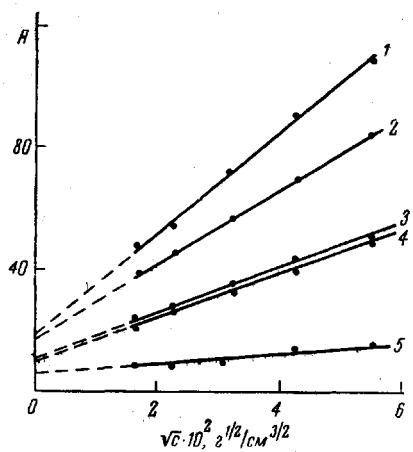


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $1/[(\eta_{sp}/c) - D] \cdot 10^4$, $\text{с} / \text{см}^3$ (A) от \sqrt{c} для некоторых фракций:
1 — ДМФ + КЖ, 2 — ДМФ + МАК, 3 — ДМФ + КЖ, 4 — ДМФ + МАК, 5 — ДМФ + КЖ

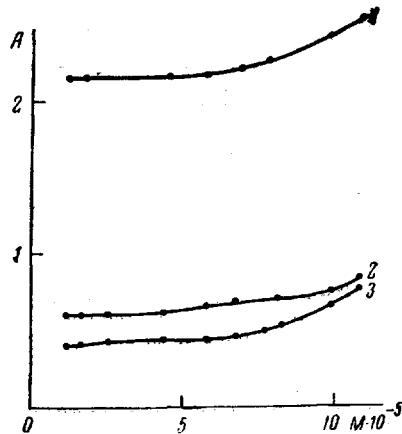


Рис. 8

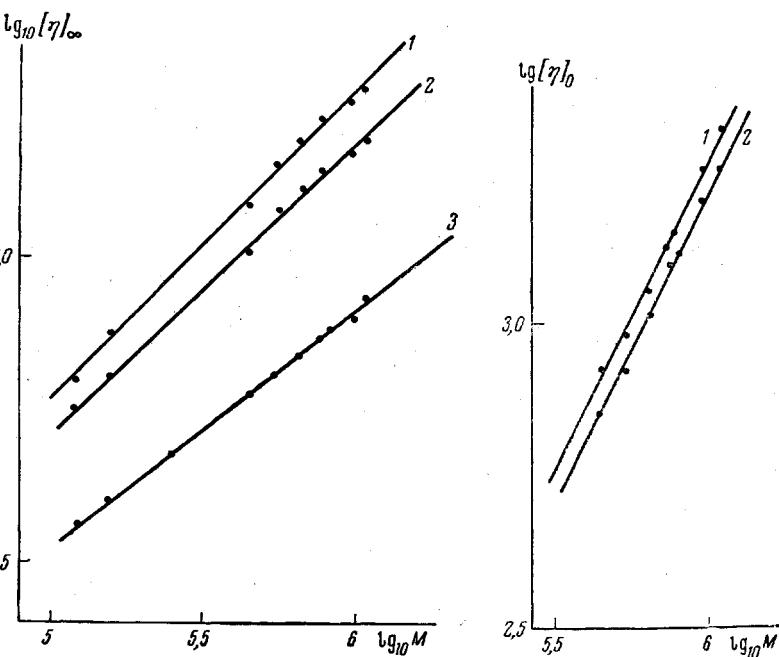


Рис. 9

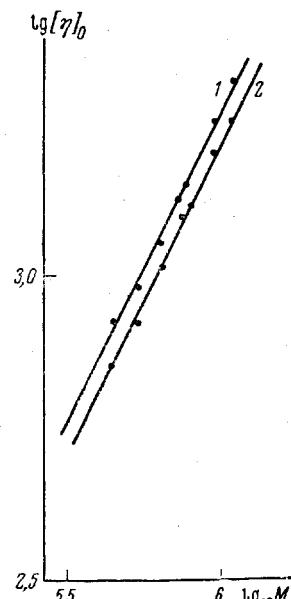


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость $\lg_{10} [\eta]_0$ от $\lg_{10} M$:

1 — ДМФ + МАК, 2 — ДМС + КЖ, 3 — ДМФ + КЖ

Рис. 10. Зависимость $\lg_{10} [\eta]_0$ от $\lg_{10} M$: 1 — ДМС, 2 — ДМФ

Выводы

1. Показано, что $[\eta]_0 \sim M^{0.5}$ для сополимера состава 25,1% МАК — 74,9% ММА в ДМС и в ДМФ. Подавление ионизации осуществлялось введением в систему МАК и КЖ.

2. Константа $a \sim 1$ в уравнении Штаудингера — Марка для $[\eta]_0$, что объясняено негауссовым набуханием клубка макромолекулы сополимера при малых ионных силах растворов.

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

Поступила в редакцию
8 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Смейтак, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 135, 1962.
2. В. Г. Альдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.
3. В. П. Барabanov, Диссертация, 1962.
4. С. М. Kochergin, В. П. Барabanov, Высокомолек. соед., 4, 135, 1962.
5. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, Н. И. Доминова, Высокомолек. соед., 6, 1612, 1964.
6. Н. Ф. Прошлякова, Диссертация, 1958.
7. С. И. Вольфович, Общая химическая технология, т. 2, М., 1959.
8. А. Kargasch, Organic sulfur Compounds, 1, 170, 1961.
9. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, О. А. Исхаков, В. М. Лучкина, Высокомолек. соед., 5, 724, 1963.
10. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808, 1959.
11. М. Fuoss, G. Cathers, J. Polymer Sci., 4, 96, 1949.
12. К. З. Фаттахов, В. Н. Цветков, О. В. Калистов, Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 345, 1954.
13. Н. Марк, Der feste Körper, Leipzig, 1938.
14. А. Katchalski, J. Polymer Sci., 3, 897, 1948.
15. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, 49, 557, 1953.
16. А. Munster, J. Polymer Sci., 8, 633, 1952.
17. А. К. Крон, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 4, 1235, 1962.
18. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1084, 1961.
19. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1251, 1961.
20. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1401, 1961.

VISCOSIMETRIC ANALYSIS OF THE FRACTION OF RANDOM COPOLYMER OF 74,9% METHYLMETHACRYLATE (MMA) — 25,1% METHACRYLIC ACID (MAA)

V. A. Myagchenkov, E. V. Kuznetsov, L. A. Zaltsgandler

Summary

Polyelectrolyte properties of the fractions of copolymers of the composition 25.1% MAA — 74.9% MMA were studied. The fractions show little dispersion on the composition. It was found that $[\eta]_\infty \sim M^{0.5}$ regardless the nature of solvent and electrolyte additives. The limiting viscosity number at infinitely low ionic strength of the solution is proportional to $M^{1.02}$ in dimethylformamide to $M^{1.01}$ in dimethylsulphoxide, that is explained by permeability of the coils of the copolymer macromolecules.
