

УДК 678.744:678=13:678.01:53

**ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
НА КОНФОРМАЦИЮ МАКРОМОЛЕКУЛ СТАТИСТИЧЕСКИХ
СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ***

*B. A. Мягченков, Л. М. Ишутинова, Е. В. Кузнецов,
С. Я. Френкель*

При изучении селективных взаимодействий в полимерных системах весьма существенно установление однозначной корреляции между параметрами эксперимента и вероятностью селективных контактов [1]. Это требование однозначности обусловливает необходимость тщательного выбора как самой исследуемой полимерной системы, так и качества растворителя [2]. В данной работе предприняты попытки оценить влияние водородных связей на размеры макромолекул сополимеров метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) при использовании существенно неводных смешанных растворителей. Изменение вероятности внутримолекулярных водородных связей достигалось введением в систему небольших добавок МАК.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Изученные фракции сополимеров MMA — MAK были однородными как по молекулярному весу, так и по составу. Методики их получения и анализа описаны ранее [3, 4]. Измерение вязкости проведено на вискозиметрах Оствальда — Пинкевича и Рафикова [5]; поправка на кинетическую энергию составляла менее 1% и не водилась при вычислении $\eta_{уд}/c$.

Остановимся подробнее на выборе компонентов смешанного растворителя. Этилацетат (ЭА) является растворителем для полиметилметакрилата (ПММА) и осадителем для полиметакриловой кислоты (ПМАК), диметилформамид (ДМФА) ограниченно растворяет ПМАК и является хорошим растворителем для ПММА. На рис. 1 приведены данные по изменению $[\eta]$ в смешанном растворителе с добавкой MAK и без нее. Оптимальная нормальность MAK определяется двумя условиями: 1) концентрация MAK много больше концентрации карбоксильных групп макромолекул и 2) концентрация MAK много меньше концентрации ДМФА и ЭА в смешанном растворителе. Первое условие позволяет введением MAK в систему изменить вероятность внутримолекулярных селективных контактов между карбоксильными группами макромолекул [6], второе — обеспечивает практическую неизменность качества растворителя в целом при добавке MAK. Скачок $[\eta]$ при содержании ДМФА более 90% (рис. 1) может быть объяснен резким увеличением коэффициента ионизации карбоксильных групп и в связи с этим усилением роли полиэлектролитного набухания на размеры макромолекул при больших концентрациях ДМФА [7]. Это косвенно подтверждается неприложимостью уравнения Хаггинса при использовании смешанного растворителя ДМФА — ЭА с содержанием ДМФА > 90% (см. рис. 2, а) и применимостью к названным системам уравнения Фуосса ($c / \eta_{уд} \sim \sqrt{c}$). В то же время в смешанном растворителе ДМФА — ЭА с добавкой 0,1 н. MAK $[\eta]$ является очень слабой функцией соотношения ДМФА — ЭА, что и понятно, так как в этом случае добавка MAK практически устранила влияние электростатического фак-

* 6-ое сообщение из серии «Селективные взаимодействия в полимерных цепях».

тора на размеры макромолекул сополимера за счет создания плотной экранирующей ионной «шубы» вокруг анионов макромолекул [8]. Рис. 2 дает наглядное представление об изменении роли МАК в зависимости от природы растворителя. Из рис. 2 (для остальных фракций аналогично)

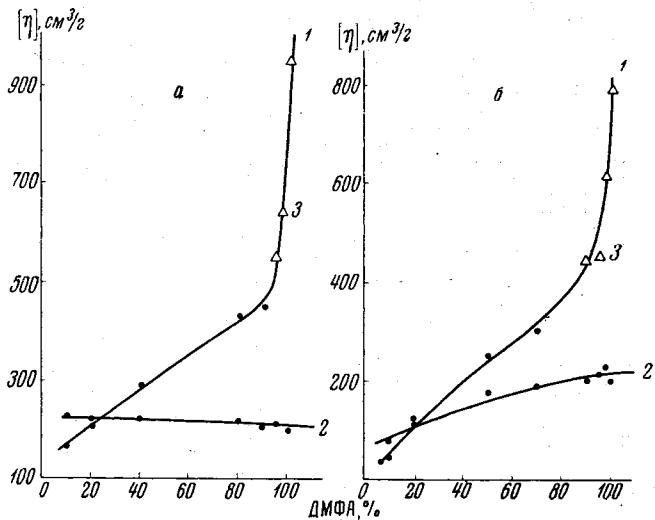


Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ от состава смешанного растворителя ДМФА-ЭА для фракции сополимера состава 10% МАК — 90% ММА (мол. вес. $8.3 \cdot 10^5$) (а) и 25,1% МАК — 74,9% ММА (мол. вес. $5.8 \cdot 10^5$) (б):

1 — ДМФА + ЭА; 2 — ДМФА + ЭА + 0,1 н. МАК; 3 — соответствует $[\eta]$, полученным экстраполяцией $c/\eta_{\text{сп}}$ от c к $c = 0$

видно, что линейные размеры макромолекулярных клубков ($\sim [\eta]^{1/3}$ с добавкой МАК увеличиваются и в смешанном растворителе ДМФА — ЭА при содержании ДМФА $\sim 10\%$ и менее, что объясняется различной вероят-

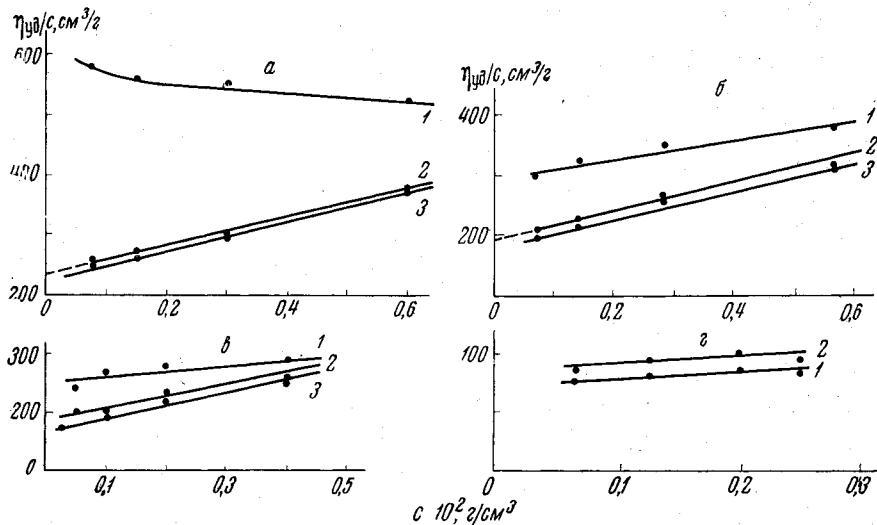


Рис. 2. Зависимость числа вязкости от концентрации для фракции состава 25,1% МАК — 74,9% ММА (мол. вес. $5.8 \cdot 10^5$) в смешанном растворителе со-става:

а — ДМФА — ЭА (39 : 1), б — ДМФА — ЭА (7 : 3), в — ДМФА — ЭА (1 : 1), г — ДМФА — ЭА (1 : 9); 1 — без добавки МАК; 2 — с добавкой 0,1 н. МАК; 3 — с добавкой 0,8 н. МАК

ностью внутримолекулярных водородных связей в системе с добавкой МАК и без нее. Для полноты картины на рис. 3 приведены данные по изменению η_{sp}/c для одной из фракций в чистом ЭА и в ЭА + МАК. Эффект увеличения размеров макромолекулярных клубков с добавкой МАК здесь проявляется в большей степени, чем в смешанном растворителе ЭА + ДМФА, но ЭА не является растворителем для фракций сополимеров с содержанием МАК более 20%, где роль водородных связей должна быть особенно велика (вероятность внутримолекулярных водородных связей $\sim a^2$, где a — количество МАК в сополимере, %). Для качественного описания влияния МАК на размеры макромолекулярного клубка введем параметр $f = \frac{[\eta]_1}{[\eta]_2} - 1$, где $[\eta]_1$ предельное число вязкости в смешанном растворителе, а $[\eta]_2$ предельное число вязкости в том же растворителе с добавкой 0,1 н. МАК. Значение $f < 0$ (рис. 4) свидетельствует о преобладающем влиянии водородных связей в селективных взаимодействиях между карбоксильными группами макромолекул.

Из того факта, что $[\eta]_2 > [\eta]_1$, в смешанном растворителе с содержанием ДМФА $\leqslant 10\%$ можно сделать вывод о существовании внутримолекулярных селективных контактов между карбоксильными группами и при конкурирующем влиянии ДМФА, причем, как это нетрудно показать, МАК более активно участвует в разрушении внутрицепочных водородных связей, чем ДМФА. Различие в значениях $[\eta]$ в смешанном растворителе

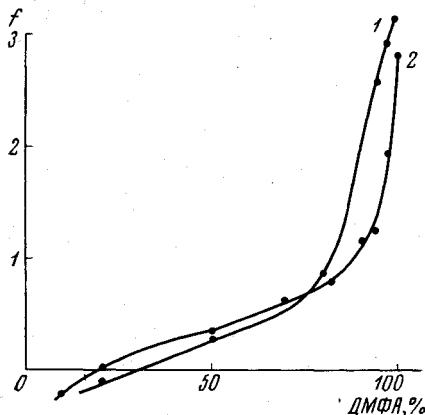


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость f от состава двухкомпонентного растворителя ДМФА-ЭА: для фракции сополимера состава 10% МАК — 90% MMA (мол. вес $8,3 \cdot 10^5$) (1) и 25,1% МАК — 74,9% MMA (мол. вес $5,8 \cdot 10^5$) (2)

Рис. 5. Зависимость $[\eta]$ от молекулярного веса для ряда фракций сополимера состава 25,1% МАК — 74,9% MMA при использовании смешанного растворителя ДМФА-ЭА (1 : 9):

1 — без МАК; 2 — ДМФА-ЭА (1 : 9) + 0,1 н. МАК

с добавкой 0,1 н. МАК и без нее (рис. 2, 2 и рис. 5) составляет $\sim 10\%$ и более, что выше ошибки в измерениях $[\eta]$ (для наших измерений погрешность в измерении $[\eta] < 5\%$, что согласуется с данными [9]).

Для оценки изменения размеров макромолекулярных клубков удобно воспользоваться относительным параметром $\gamma = (\bar{R}_1^2/\bar{R}_2^2)^{1/2}$, где $(\bar{R}_1^2)^{1/2}$ и

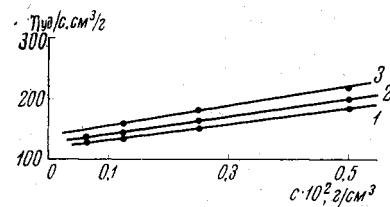


Рис. 3. Зависимость числа вязкости от c для фракции сополимера 10% МАК — 90% MMA (мол. вес $8,3 \cdot 10^5$) в ЭА:

1 — ЭА, 2 — ЭА + 0,05 н. МАК; 3 — ЭА + 0,5 н. МАК

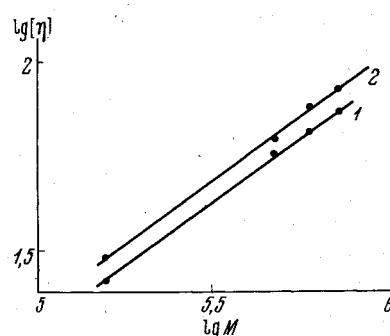


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $[\eta]$ от молекулярного веса для ряда фракций сополимера состава 25,1% МАК — 74,9% MMA при использовании смешанного растворителя ДМФА-ЭА (1 : 9):

1 — без МАК; 2 — ДМФА-ЭА (1 : 9) + 0,1 н. МАК

с добавкой 0,1 н. МАК и без нее (рис. 2, 2 и рис. 5) составляет $\sim 10\%$ и более, что выше ошибки в измерениях $[\eta]$ (для наших измерений погрешность в измерении $[\eta] < 5\%$, что согласуется с данными [9]).

Для оценки изменения размеров макромолекулярных клубков удобно воспользоваться относительным параметром $\gamma = (\bar{R}_1^2/\bar{R}_2^2)^{1/2}$, где $(\bar{R}_1^2)^{1/2}$ и

$(\bar{R}_2^2)^{1/2}$ — среднеквадратичные радиусы инерции макромолекул в смешанном растворителе с добавкой 0,1 н. МАК и без нее. Воспользовавшись формулой Флори $[\eta] = \Phi (\bar{R}^2)^{1/2} / M$ и приняв $\Phi_1 - \Phi_2$ для системы с добавкой 0,1 н. МАК и без нее, получаем $\gamma = ([\eta]_1 / [\eta]_2)^{1/2}$. Из рис. 5 константы в уравнении Марка — Хаувинка $[\eta] = KM^\alpha$, равны $a_1 = 0,73$, $a_2 = 0,74$ и $K_1 = 3,71 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 3,83 \cdot 10^{-3}$ для смешанного растворителя ЭА — ДМФА (9 : 1) без добавки и с добавкой 0,1 н. МАК. Отсюда $\gamma = 0,99 \cdot M^{-0,03}$, т. е. γ практически не является функцией молекулярного веса. Этот результат не является неожиданным, так как изменение вероятности внутримолекулярных водородных связей не должно сопровождаться заметным изменением формы макромолекулы (реализуется переход клубок — клубок).

В смешанном растворителе влияние добавки МАК на размеры макромолекулярных клубков заметно меньше, чем в чистом ЭА [6], что и понятно, так как в смешанном растворителе с малым содержанием ДМФА за счет ДМФА селективные водородные связи частично разрушены, причем этот процесс не сопровождается заметной ионизацией карбоксильных групп.

Выходы

1. Непосредственно показано, что и в случае смешанного растворителя ДМФА — ЭА при содержании ЭА ~ 90% и более размеры макромолекулярных клубков сополимеров MMA — МАК зависят от вероятности реализации внутримолекулярных водородных связей.

2. Показано, что относительное изменение размеров макромолекулярных клубков сополимеров MMA — МАК в смешанном растворителе ДМФА — ЭА при содержании ЭА > 90% практически не зависит от молекулярного веса.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
17 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965.
- В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
- В. А. Мягченков, Диссертация, 1966.
- В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, М. А. Зальцгендлер, Высокомолек. соед., 7, 2077, 1965.
- С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1958, 1959.
- В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, А. Б. Мясникова, Труды Казанского химико-технологического института, 34, 325, 1965.
- В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.
- О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1084, 1251, 1961.
- А. И. Шатеншней, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова и др., Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.