

УДК 678.744:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ
n-ЦЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*C. B. Береза, C. P. Рафиков, E. A. Бектуров,
P. E. Легкунец*

В ряде работ [1—5] по исследованию статистических, привитых и блок-сополимеров в смешанных растворителях Бенуа с сотр. показали, что если к раствору сополимера постепенно добавлять вторую жидкость, которая является селективным осадителем одного из двух компонентов сополимера, то можно ожидать, что нерастворимая часть будет сжиматься и закручиваться на себя. Полимер, предельно «поддерживающийся» в растворе компонентами второго типа, предполагается растворимым в обеих жидкостях. На основании измерения характеристической вязкости (иногда среднеквадратичного радиуса инерции) нефракционированных образцов или отдельных фракций делались выводы о конформационных изменениях цепей сополимеров в смешанных растворителях. Однако было бы более правильно судить об этих изменениях, исходя из невозмущенных размеров макромолекул, для чего необходимо исследование ряда фракций сополимера.

В настоящей работе изложены результаты исследования разбавленных растворов фракций двух статистических сополимеров *n*-цетилметакрилата и метилметакрилата составов 38 : 62 и 50 : 50 мол. %, соответственно, в смеси растворителей хлороформ — гептан, где последний является осадителем для полиметилметакрилата.

Экспериментальная часть

Гептан марки «эталонный» перегоняли над металлическим натрием: т. кип. 94,5° / 690 мм, n_D^{20} 1,3878. Хлороформ марки х.ч. сушили над свежепрокаленным хлористым кальцием и перегоняли т. кип. 58° / 690 мм, n_D^{20} 1,4510. Сополимеры, полученные по методике, описанной в работе [6, 7], фракционировали методом дробного осаждения из 1%-ного бензольного раствора этианолом. Композиционную однородность фракций определяли по содержанию углерода (данные элементарного микроанализа *), который для всех исследуемых фракций составлял 73,4% и 76,2% для сополимеров состава 38 : 62 (I) и 50 : 50 (II), соответственно.

Молекулярные веса фракций (M_w) определяли методом светорассеяния на фотозелектрическом нефелометре типа ФПС-1 ЦКБ УП АН СССР, при температуре 25 ± 0,05° в естественном свете с длиной волны падающего света $\lambda = 4360 \text{ \AA}$ в бутил-ацетате. Инкремент показателя преломления сополимера $\Delta n / \Delta c = 0,09$ и близок к значениям $\Delta n / \Delta c$ для полиметилметакрилата (0,1) и полицетилметакрилата (0,095), что дает возможность предполагать о близости значений измеренного и истинного молекулярного веса.

* Микроанализ выполнен в лаборатории микроанализа Института химических наук АН КазССР.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты измерения молекулярного веса фракций, характеристической вязкости $[\eta]$ в хлороформе, гептане и их смесях, а также значения констант Хаггинаса k' для этих систем.

Кривые зависимости характеристической вязкости от состава смешанного растворителя проходят через максимум, более ярко выраженный для первого сополимера (рис. 1). При добавлении гептана к раствору сополимера в хлороформе $[\eta]$ вначале несколько растет, а затем падает за счет

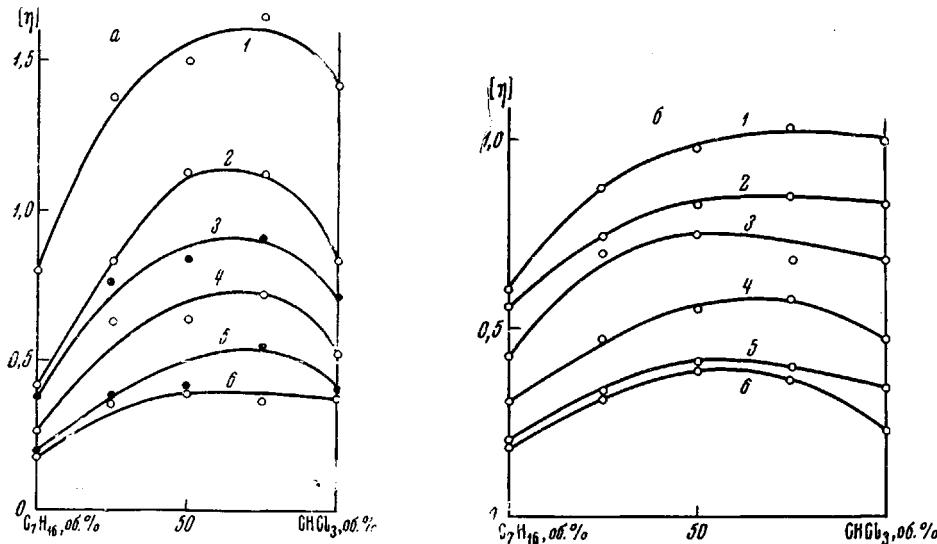


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости от состава смеси гептан — хлороформ для сополимера I (a) и II (b). Кривые 1—6 — номера фракций

того, что этот растворитель является селективным осадителем для основной цепи, макромолекула сжимается, так как ее основная цепь «высаживается на себя». Максимумы на кривых, по-видимому, объясняются тем, что при смешанных композициях происходит перераспределение компо-

Таблица 1

Молекулярные характеристики фракций сополимеров *n*-цетилметакрилата и метилметакрилата

$M_w \cdot 10^4$	Гептан		75% гептана		50% гептана		25% гептана		Хлороформ		$\sqrt{\bar{R}^2}, \text{Å}$ в бутил- акрилате	$A_2 \cdot 10^4$
	$[\eta]$, dl/g	k'	$[\eta]$, dl/g	k'	$[\eta]$, dl/g	k'	$[\eta]$, dl/g	k'	$[\eta]$, dl/g	k'		
Сополимер I (38:62)												
19,50	0,80	0,031	1,38	0,37	1,50	0,41	1,65	0,34	1,42	0,55	490	2,0
9,10	0,42	0,066	0,82	0,40	1,13	0,27	1,13	0,37	0,83	0,72	347	4,3
6,60	0,38	0,028	0,76	0,28	0,84	0,36	0,76	0,49	0,72	0,91	296	5,5
3,76	0,26	0,700	0,62	0,35	0,64	0,53	0,72	0,39	0,52	0,96	255	6,0
2,13	0,20	0,160	0,38	0,35	0,42	0,76	0,56	0,25	0,39	0,92	—	2,3
1,67	0,18	0,770	0,36	0,96	0,39	0,72	0,37	0,82	0,38	2,00	—	2,3
Сополимер II (50:50)												
15,40	0,61	0,16	0,88	0,39	0,11	0,52	1,03	0,35	1,00	0,38	515	1,75
8,40	0,56	0,05	0,75	0,71	0,12	0,50	0,85	0,21	0,87	0,57	365	2,13
6,85	0,43	0,18	0,70	0,51	0,17	0,48	0,68	0,44	0,68	0,31	213	3,33
2,50	0,31	0,36	0,47	0,48	0,55	0,42	0,58	0,41	0,47	0,24	—	2,85
1,47	0,21	0,50	0,43	0,46	0,42	0,48	0,40	0,38	0,34	0,58	—	1,63
1,25	0,18	—	0,31	0,84	0,31	0,74	0,36	0,36	0,25	0,27	—	2,00

ментов растворителя внутри объема, занятого макромолекулами. Основная цепь избирательно сольватирует хлороформ, петильные же ветви «предпочитают» гептан. Максимум на кривой соответствует оптимальному соотношению растворителей.

Аналогичную картину наблюдали Бенуа с сотр. [8] при исследовании привитых сополимеров. Они это объясняют тем, что при низком содержа-

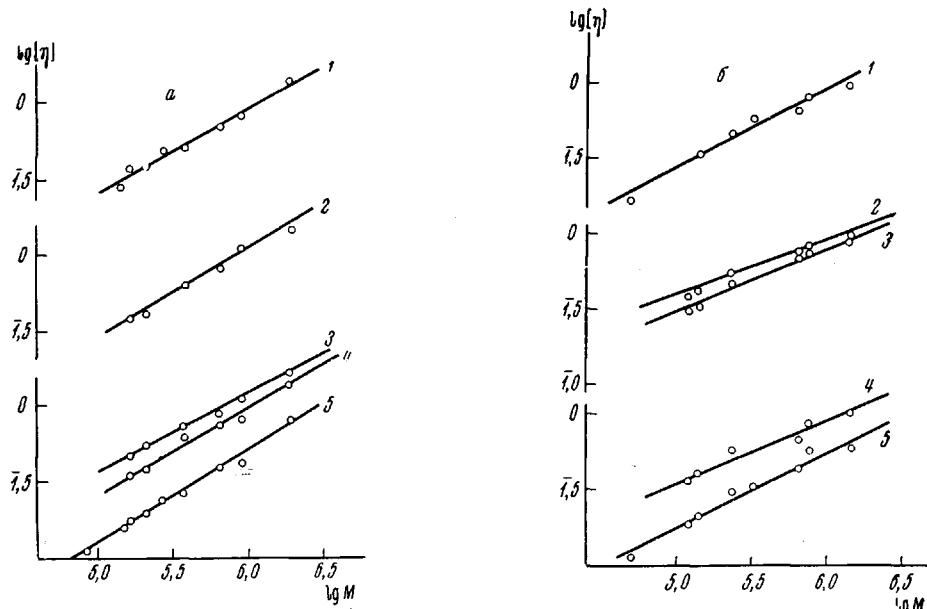


Рис. 2. Логарифмическая зависимость вязкость — молекулярный вес для сополимера (I) (а) и II (б) в смешанных растворителях гептан — хлороформ
1 — хлороформ; 2 — 50%; 3 — 75%; 4 — 25% гептана; 5 — гептан

ния селективного растворителя происходит расслоение на две фазы на внутримолекулярном уровне из-за несовместимости разнородных сегментов цепи, которые отталкиваются, увеличивая тем самым размеры макромолекулы, а следовательно, и вязкость.

Таблица 2

Константы K и a уравнения
 $[\eta] = KM^a$ для систем сополимер —
 смешанный растворитель
 (гептан — хлороформ)

Гептан в смеси растворителей, %	Сополимер I		Сополимер II	
	a	$K \cdot 10^4$	a	$K \cdot 10^4$
100	0,62	0,98	0,50	5,25
75	0,58	3,24	0,40	30,29
50	0,60	2,88	0,40	36,30
25	0,53	7,75	0,40	34,40
0	0,57	3,63	0,54	5,3

в уравнении Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = KM^a$. Эти величины для обоих сополимеров в гептане, хлороформе и их смесях приведены в табл. 2. Для сополимера II в смесях гептан — хлороформ значения $a = 0,4$, что соответствует растворителю, даже худшему, чем θ -растворитель. Такое низкое значение a , очевидно, следует объяснять, исходя из того, что в данном случае в качестве осадителя основной цепи выступает не только гептан, но и собственные петильные ветви. Даже в чистом хлороформе

это явление сопровождается большими конформационными изменениями, такими как переход от более или менее статистической конформации, к «сегрегированным» структурам. Дальнейшее добавление селективного растворителя приводит уже к «высаживанию» одного типа сегментов на себя, уменьшая размеры сополимерной цепи и, соответственно, вязкость.

На рис. 2 приведены зависимости логарифма характеристической вязкости от логарифма молекулярного веса, из которых определены экспоненты a

основную цепь можно рассматривать как в смеси растворителей, подобной смеси хлороформ — цетан; этим, вероятно, и объясняется низкое значение α в чистом хлороформе, хотя он является хорошим растворителем как для полиметилметакрилата [9], так и для полицетилметакрилата [6].

По методу Штокмайера — Фиксмана [7] (рис. 3) была определена величина K_0 , $[\eta] = K_0' + 0,51B\Phi P^{0,5}M_0$, где P — степень полимеризации; $K_0' = K_0 \cdot M_0^{0,5}$ — величина, характеризующая невозмущенные размеры полимерной цепи; M_0 — молекулярный вес звена, $\Phi = 2,84 \cdot 10^{-1}$ [10], $B = \bar{v}^2(1 - 2\kappa_1)/N_A V_1$ (\bar{v} — парциальный удельный объем полимера; V_1 — мольный объем растворителя; N_A — число Авогадро; κ — параметр взаимодействия Флори). Величина K_0' связана с невозмущенными размерами полимерной цепи соотношением

$$(\bar{h}^2/P)^{1/2} = \left(\frac{K_0'}{\Phi} \right)^{1/3} \cdot M_0^{1/3},$$

где $(\bar{h}^2)^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи. На рис. 4, а построена зависимость K_0 от состава смешанного растворителя; эта кривая также проходит через максимум как для сополимера I, так и для сополимера II. Жесткость полимерной цепи определяли из равенства

$$\sigma = \frac{(\bar{h}^2/P)^{1/2}}{(\bar{h}^2/P)_0^{1/2}}$$

где $(\bar{h}^2/P)_0^{1/2}$ — величина, характеризующая размер молекулы, рассчитанной для модели свободного вращения из соотношения $(\bar{h}^2/P)_0^{1/2} =$

$$= l \sqrt{2 \frac{(1 - \cos \theta)}{(1 + \cos \theta)}} \quad l \text{ — длина C—C-связи, } \theta \text{ — угол между фиксированными связями.}$$

На рис. 4, б представлены зависимости σ от состава смешанного растворителя, из которых видно, что структурная жесткость макромолекулы

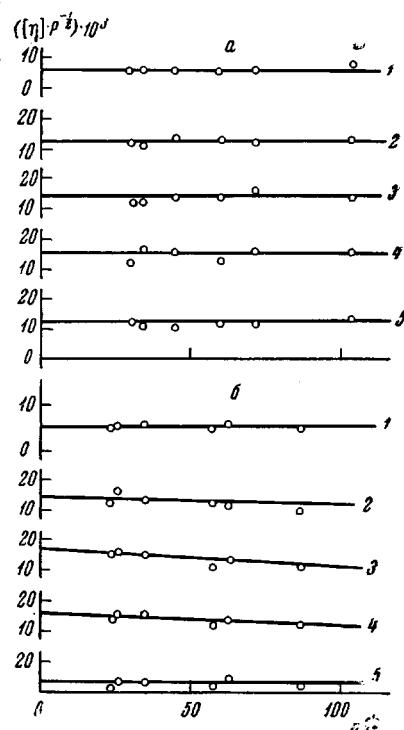


Рис. 3. Зависимость $[\eta]P^{-1/2}$ от $P^{1/2}$ для сополимеров I (а) и II (б) в смешанных растворителях гептан — хлороформ:
1 — гептан; 2 — 75%; 3 — 50%; 4 — 25% гептана; 5 — хлороформ

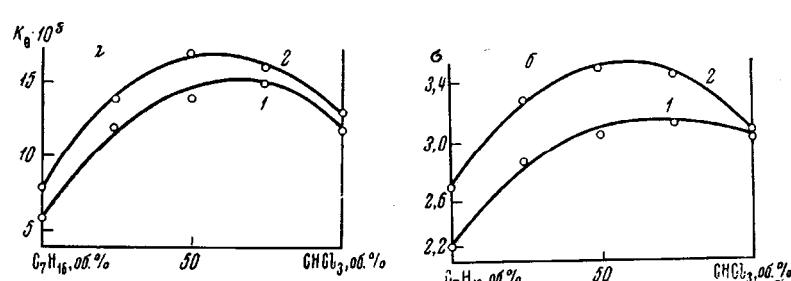


Рис. 4. Зависимость величины K_0' (а) и жесткости макромолекул (б) от состава смеси гептан — хлороформ для сополимера I (1) и II (2)

сополимера при добавлении к смеси второго компонента меняется подобно тому как изменяются невозмущенные размеры молекул сополимеров. Такой ход кривых объясняется, вероятно, следующим: в чистом гептане возникает тенденция к образованию звездообразной структуры, основная цепь «выпадает на себя», и эта квази-глобула удерживается в растворе цетильными группами [11]. В хлороформе же плохая совместимость боковых групп и основной цепи при лучшей растворимости последней приводит к микрорасслаиванию и ожесточению цепи [12].

Поэтому в хлороформе невозмущенные размеры макромолекул сополимера больше, и, соответственно, большее структурная жесткость, величина которой значительно выше, чем у гомополимеров метилметакрилата [13] и даже *n*-цетилметакрилата [2, 6, 9].

Авторы выражают искреннюю благодарность С. Я. Френкелью за интерес к работе и ценные предложения при обсуждении результатов.

Выводы

1. Методами вискозиметрии и светорассеяния изучены фракции двух сополимеров *n*-цетилметакрилата и метилметакрилата составов 38 : 62 и 50 : 50 мол. %, соответственно, в гептане, хлороформе и их смесях.

2. Показано, что невозмущенные размеры и структурная жесткость сополимерных цепей меняются с изменением состава растворителя, проходя через максимум.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
25 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Froelich, H. Benoit, Makromolek. Chem., 92, 240, 1966.
2. G. Gallot, E. Franta, P. Rempp, J. Polymer Sci., C4, 473, 1963.
3. G. Gallot, M. Leng, H. Benoit, P. Rempp, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 59, 1093, 1962.
4. H. Benoit, P. Rempp, A. Dondos, J. Polymer Sci., B4, 293, 1966.
5. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 62, 821, 1965.
6. С. Р. Рафиков, Е. А. Бектуров, С. В. Береза, Изв. АН КазССР, серия химич., 1967, 51.
7. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
8. H. Benoit, P. Rempp, A. Dondos, J. Polymer Sci., B4, 295, 1966.
9. E. T. Srinivasan, M. Santappa, Makromolek. Chem., 27, 61, 1958.
10. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, 32, 2464, 1958.
11. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965, стр. 97.
12. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Клепин, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 5, 3, 1963.
13. S. Chinai, C. Bondurant, J. Polymer Sci., 22, 555, 1956.

STUDYING OF SOLUTIONS OF RANDOM COPOLYMERS OF *n*-CETYLMETHACRYLATE AND METHYLMETHACRYLATE IN MIXED SOLVENTS

S. V. Bereza, S. R. Rafikov, E. A. Bekturov, R. E. Legkunets

Summary

Fractions of random *n*-cetyl methacrylate-methylmethacrylate copolymers of compositions 38 : 62 and 50 : 50 mol. % have been studied in heptane (selective precipitant), chloroform and their mixtures by means of lightscattering and viscosimetry. For the studied systems K and α constants in Mark-Kuhn-Hauwink's equation have been determined. On Stockmeier-Fixman's method unperturbed dimensions of the macromolecules characterized with K_0 value have been determined. They vary with solvent composition passing through maximum. Structural rigidity of the copolymer chain calculated from unperturbed dimensions of the molecules depends on solvent composition on the same way.