

УДК 678.01:53:678.744

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА РАЗМЕРЫ И ФОРМУ МОЛЕКУЛ
НЕИОНИЗОВАННОЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Нгуен Тхи Ким Нган,
Т. Н. Некрасова*

Известно, что при переходе от водных к спиртовым растворам, характеристическая вязкость $[\eta]$ неионизованной полиметакриловой кислоты (ПМАК) изменяется в несколько раз, хотя и вода и метиловый спирт являются θ-растворителями для этого полимера [1–6]. Большое изменение величины $[\eta]$ связывают обычно с конформационным переходом в макромолекуле, обусловленным разрушением вторичной структуры, которой она обладала в водной среде. При этом наиболее обоснованным является предположение о гидрофобных взаимодействиях в макромолекуле, обеспечивающих ее вторичную структуру [6–8].

Однако поведение молекул ПМАК в метаноле существенно отличается от поведения гибких макромолекул в растворе. Таким образом, по вопросу конформационного перехода в молекуле ПМАК многое еще остается неясным.

Нами было исследовано влияние среды на гидродинамическое и оптическое поведение молекул ПМАК в растворе. Изучали двойное лучепреломление и вязкость растворов ряда фракций ПМАК в подкисленной воде (0,002 н. HCl), метаноле и их смесях. Рассмотрено также влияние условий полимеризации ПМАК на гидродинамические свойства макромолекул.

Экспериментальная часть

Образцы ПМАК получали полимеризацией метакриловой кислоты (МАК) в блоке при 86 и 100° и в растворе метилэтилкетона (60°, инициатор — динитрил азотомасляной кислоты). Полученные полимеры многократно промывали серным эфиром, растворяли в метаноле и переосаждали смесью этилацетата и уксусной кислоты (95:5 по объему). Этот же осадитель использовали и при фракционировании образцов методом дробного осаждения, выполненным при 26°. Высушенные фракции растворяли в воде и затем сушили лиофильно до постоянного веса.

Известно, что молекулярные веса фракций ПМАК связаны с их характеристической вязкостью в подкисленной воде и метаноле (измеренными при 30 и 26° соответственно) следующими уравнениями [2, 3].

$$[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-4} M^{0,5}, \quad (1)$$

$$[\eta] = 24,2 \cdot 10^{-4} M^{0,51}. \quad (2)$$

Следует, однако, подчеркнуть, что соотношение между $[\eta]$ ПМАК в воде и метаноле существенно зависит от способа полимеризации. В этом можно убедиться, построив зависимость отношения $[\eta]/[\eta]_{H_2O}$ от состава растворителя (рис. 1). Не касаясь пока характера этой зависимости, укажем лишь, что только при выбранном способе полимеризации значения $[\eta]/[\eta]_{H_2O}$ описываются одной кривой, независимо от молекулярного веса фракции. Отсюда очевидно, что в ряде случаев уравнения (1) и (2) дадут различные величины M .

В табл. 1 приведены молекулярные веса, вычисленные по характеристическим вязкостям ПМАК в 0,002 н. HCl и в метаноле. В уравнение (2) подставляли величины $[\eta]_{21^\circ}$ ввиду их совпадения с $[\eta]_{26^\circ}$.

Данные табл. 1 показывают, что значения M , полученные по двум уравнениям, существенно различаются для фракций образца 3 и удовлетворительно совпадают для фракций образца 7. Соотношение характеристических вязкостей в двух рассматриваемых растворителях для фракции V—3 ** совпадает с полученным для образца 7.

При интерпретации экспериментальных данных использовали значения M , вычисленные по уравнению (2), ввиду хорошего совпадения их с измеренными по светорассеянию для двух фракций ПМАК (табл. 1). Заметим, однако, что на приводимом ниже рис. 5 наблюдается небольшое выпадение точек, относящихся к фракциям образца 7.

С помощью магнитного ротационного вискозиметра [9] было установлено, что вязкости растворов наиболее высокомолекулярной фракции ПМАК практически не зависят от градиента скорости потока. Это позволило провести измерения в вискозиметре типа Остwalda с временем истечения воды при 21° , равным 133,9 сек.

Измерения двойного лучепреломления выполнены на оптической установке с полутеневым эллиптическим компенсатором [10] в титановом динамооптиметре при 21° . Определяемые на опыте величины связаны с параметрами макромолекул следующим образом. Известно, что отношение динамооптической постоянной $[n]$ к характеристической вязкости образца $[\eta]$ пропорционально разности поляризуемостей макромолекулы, которая может быть обусловлена тремя фактора-

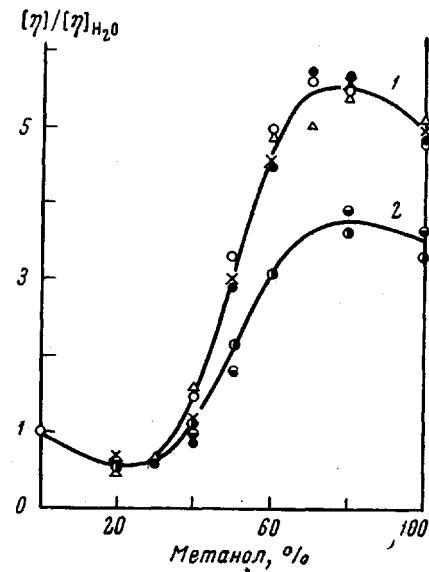


Рис. 1. Зависимость $[\eta]/[\eta]_{H_2O}$ от состава смеси вода — метанол для фракций ПМАК, полученной полимеризацией в блоке (1) и в растворе (2)

Таблица 1
[η] и M фракций непонизованной ПМАК

Фракции и образцы	Способ и температура полимеризации	$[\eta]_{30^\circ} \cdot 10^{-2}$ см ³ /г в 0,002 н. HCl	$[\eta]_{21^\circ} \cdot 10^{-2}$ см ³ /г в 0,002 н. HCl	$[\eta]_{21^\circ} \cdot 10^{-2}$ см ³ /г в метаноле	$M \cdot 10^{-3}$ по (1)	$M \cdot 10^{-3}$ по (2)	$M \cdot 10^{-3}$ из данных по светорассеянию
	Полимеризация в блоке						
I—3	86	0,77	—	4,10	1360	2190	—
III—3	86	0,65	0,70	3,60	970	1700	1670
IV—3	86	0,56	0,60	2,90	720	1070	1100
V—3	86	0,52	0,58	2,40	620	740	—
VI—3	86	0,38	0,45	2,20	330	630	—
VII—3	86	0,27	0,28	1,38	170	250	—
V—3 **	100	—	0,20	0,62	—	53	—
	Полимеризация в растворе						
II—7	60	0,31	0,375	1,240	220	200	—
IV—7	60	0,16	0,18	0,665	59	60	—
IV—6	60	0,20	0,24	1,020	92	140	—

ми [11—17]. Это позволяет выразить величину $[n] / [\eta]$ следующим образом:

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{[n]_i}{[\eta]} + \frac{[n]_f}{[\eta]} + \frac{[n]_{fs}}{[\eta]} \quad (3)$$

Первый член правой части уравнения (3) характеризует собственную оптическую анизотропию макромолекулы, определяемую характером распределения анизотропных связей в мономере и термодинамической гибкостью цепи [11, 12]; второй член является результатом анизотропной поляризации асимметричной по форме макромолекулы, помещенной в среду с показателем преломления n_s , отличным от показателя преломления вещества n_k (анизотропия макроформы) [13—16]; в случае значительной термодинамической жесткости цепи и $(n_k - n_s) \neq 0$ необходимо учитывать и третий член, зависящий от асимметрии сегмента (анизотропия микроформы) [12, 17].

Теория дает следующие соотношения для рассмотренных величин:

$$\frac{[n]_i}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (a_1 - a_2) \quad (4)$$

$$\frac{[n]_f}{[\eta]} = \frac{1}{120\pi\rho^2RT} \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2}{n_s^3} f(p) \frac{M}{[\eta]} \quad (5)$$

$$\frac{[n]_{fs}}{[\eta]} = \frac{1}{180\pi\rho RT} \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2}{n_s^3} (L_2 - L_1) M_g S \quad (6)$$

Здесь $(a_1 - a_2)$ и S — разность поляризуемостей сегмента и число мономеров в нем, M и M_g — молекулярные веса полимера и сегмента; $f(p)$ и $(L_2 - L_1)$ — факторы формы молекулярного эллипсоида и сегмента, ρ — плотность полимера.

Отметим, что в случае структурированных макромолекул возникновение или исчезновение структуры может сопровождаться изменением застороженности внутренних вращений, величины и асимметрии сегмента и асимметрии молекулярного эллипсоида. При этом, следовательно, может измениться как собственная оптическая анизотропия макромолекулы, так и ее анизотропия макро- и микроформы.

Обсуждение результатов

Вязкость. Для всех исследованных фракций ПМАК наблюдается одинаковый характер зависимости $[\eta]$ от состава растворителя (рис. 2), который согласуется с полученными в работе [6].

Рассмотрим прежде всего поведение ПМАК в двух θ -растворителях, подкисленной воде и метаноле, в которых величины $[\eta]$, а следовательно, и невозмущенные размеры макромолекул существенно различаются между собой. Чтобы сравнить эти результаты с получаемыми для неструктурных макромолекул в θ -растворителях, мы воспользовались характеристическими вязкостями фракций полиметилметакрилата (ПММА) [18], полизтилметакрилата (ПЭМА) [19], поли-*n*-бутилметакрилата (П-*n*-БМА) [20], полиакриловой кислоты (ПАК) [21] и молекулярными весами их мономеров M_0 . На рис. 3 изображены зависимости величин, пропорциональных размерам макромолекул, от молекулярного веса фракций. Приведенные данные не согласуются с представлением о повышенной компактности молекул ПМАК в подкисленной воде [4, 8], так как их размеры близки к размерам неструктурных макромолекул в θ -растворителях. Подобный результат получается и при сравнении невозмущенных размеров тех же макромолекул, измеренных непосредственно по асимметрии светорассеяния их растворов (рис. 4).

Таким образом, вторичная структура, существование которой подтверждается, например, зависимостью $[\eta]$ от степени ионизации ПМАК [22], не оказывает заметного влияния на размеры макромолекул в подкисленной воде.

Из рис. 3 следует также, что несмотря на отсутствие дальнодействия в цепи, размеры молекул ПМАК в метаноле превосходят размеры молекулы ПММА в хорошем растворителе — бензole [23] *.

Для объяснения больших значений $[\eta]$ у фракций ПМАК в метаноле можно допустить, что и в этом растворителе макромолекула обладает вто-

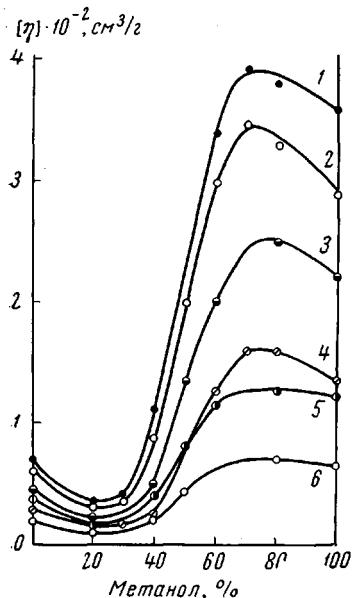


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости фракций ПМАК от состава растворителя:

1 — III—3; 2 — IV—3; 3 — VI—3;
4 — VII—3; 5 — II—7 и 6 — IV—7
фракции

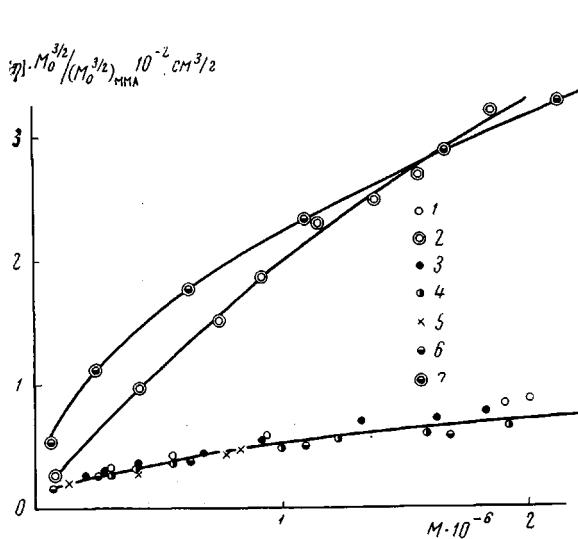


Рис. 3. Зависимость величин $[\eta] \cdot M_0^{3/2}$, отнесенных к $M_0^{3/2}$ MMA, от молекулярного веса фракции для ряда полимеров в θ -растворителях и ПММА в бензole:

1 — ПММА; 2 — ПММА—бензол; 3 — ПЭМА; 4 — П-п-БМА; 5 — ПАК; 6 — ПМАК—вода; 7 — ПМАК—метанол

ричною структурой, приводящей к существенному увеличению ее размеров.

Другим возможным объяснением могло бы служить предположение о чрезвычайно большой заторможенности внутренних вращений в полимерной цепи ПМАК. Поэтому в метаноле, где у молекулы отсутствует структура, невозмущенные размеры ее очень велики, а в воде вторичная структура сжимает макромолекулу и компенсирует ее большие размеры, обусловленные близкодействием.

Какое из этих предположений более достоверно, трудно сказать. Тот факт, что пленка из ПМАК деформируется лишь после ее прогрева при 215°, т. е. после разрыва водородных связей, наблюдаемого по ИК-спектрам поглощения [24], указывает на существование структуры, которая мешает деформации и разрушается при нагревании образца. С другой стороны, малое значение теплоемкости у ПМАК в сравнении с теплоемкостью ПММА [25] может быть связано со значительной заторможенностью внутренних вращений в цепи. Возможно также, что оба фактора оказывают заметное влияние на размеры макромолекул.

* Заметим, что при использовании молекулярных весов, вычисленных по уравнению (1), кривые рис. 2 для ПМАК в обоих растворителях располагались бы еще выше.

Рассмотрим далее гидродинамическое поведение молекул ПМАК в смесях вода — метанол и термодинамические свойства этих систем.

В смеси, содержащей 20% метанола, ПМАК обладает минимальной характеристической вязкостью. Анализ экспериментальных данных показал, что в значительной степени это обусловлено отрицательными объемными эффектами в этой системе. Последнее подтверждается, например, значением экспонента $a < 0,5$ в уравнении Марка — Куна — Хаувинка ($[\eta] = KM^a$), полученным из зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M$. На рис. 5 даны величины a для всех изученных нами систем. Сравнение с рис. 2 показывает,

что как и при переходе от чисто водных к чисто спиртовым растворам, размеры макромолекул и в различных смесях не коррелируют с объемными эффектами в этих системах. Это указывает на зависимость невозмущенных размеров от состава растворителя.

Известно, что невозмущенные размеры макромолекулы можно определить с помощью уравнения Штокмаера — Фиксмана [26],

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{3/2} + 0,51 \Phi_0 B \sqrt{M}, \quad (7)$$

в котором Φ_0 — постоянная Флори, \bar{h}_0^2 — среднеквадратич-

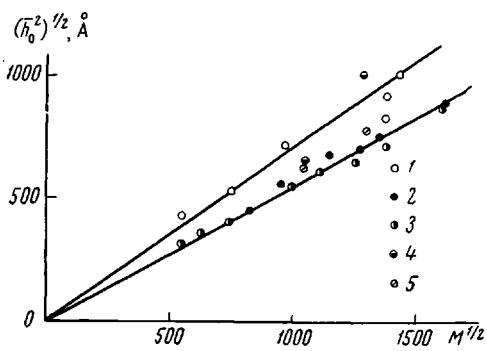


Рис. 4. Невозмущенные размеры макромолекул, определенные по данным светорассеяния (для ПМАК даны также размеры, определенные из рис. 6):

1 — ПММА [18]; 2 — ПЭМА [19]; 3 — П-*n*-БМА [20]; 4 — ПМАК; 5 — ПМАК по уравнению Штокмаера — Фиксмана

ра — Фиксмана. Невозмущенное расстояние между концами невозмущенного взаимодействия полимера и растворителя.

На рис. 6 даны зависимости $[\eta] / \sqrt{M}$ от \sqrt{M} , которые в соответствии с уравнением (7) аппроксимируются прямыми. Отрезки, отсекаемые ими на оси ординат, и наклоны прямых, связанные соответственно с невозмущенными размерами макромолекул и параметрами B , в зависимости от состава раствора* приведены на рис. 7.

Полученные результаты показывают, что с ростом концентрации метанола в смеси невозмущенные размеры вначале убывают (до 40% метанола), затем резко увеличиваются.

Таким образом, невозмущенные размеры молекул ПМАК велики не только в чистом метаноле, но и в смесях, содержащих более 50% последнего. Что же касается параметра B , то в четырех системах его значение равно нулю и $[\eta]$ фракций определяются только невозмущенными размерами макромолекул. Во всех остальных смесях существенную роль играют также положительные и отрицательные взаимодействия полимера и растворителя. Эти данные коррелируют с зависимостью a от состава растворителя (рис. 5).

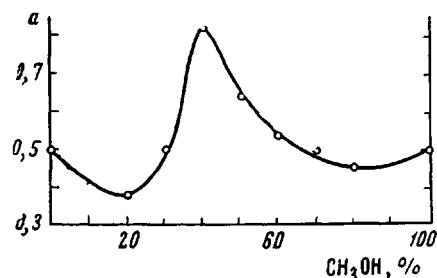


Рис. 5. Зависимость экспонента a в уравнении $[\eta] = KM^a$ от состава смеси вода — метанол

* Применение уравнения (7) к системам, содержащим структурированные макромолекулы, позволяет приписать этим данным скорее характер оценки [27]. Отметим, однако, удовлетворительное совпадение размеров молекул ПМАК в воде, полученных из рис. 5, и по асимметрии светорассеяния (рис. 3).

В настоящее время трудно сделать однозначные выводы о причинах наблюдавших здесь закономерностей. Существенным препятствием является отсутствие сведений о влиянии структурирования растворителя на поведение макромолекул в растворе. Вместе с тем известно, что воде приписывается структура, которая усиливается метанолом, когда его концентрация не превосходит 43 %. Дальнейшее прибавление метилового спирта разрушает структуру смеси [28].

Возможно, что эти свойства играют некоторую роль в зависимости невозмущенных размеров молекул ПМАК от состава растворителя.

Двойное лучепреломление в потоке. Для всех растворов величина $\Delta n > 0$ и пропорциональна g . Значения $[n]$ для изученных систем получены экстраполяцией зависимостей $\left(\frac{\Delta n}{gc\eta_0}\right)_{g \rightarrow 0} = f(c)$

(η_0 — вязкость растворителя) к $c = 0$.

Как видно из рис. 8, величины $[n]$ монотонно возрастают при переходе от водных к спиртовым растворам: из кривых рис. 9 вытекает, что в зависимости от состава растворителя полная оптическая анизотропия молекул ПМАК претерпевает существенные изменения.

Попытаемся оценить, какой из членов уравнения (3) несет большую ответственность за изменение $[n] / [\eta]$. Заметим, что близость показателей преломления воды ($n_s = 1,333$) и метанола ($n_s = 1,3286$) позволяет приписать всем использованным растворителям одинаковое значение n_s .

Сравнение рис. 9 и 2 указывает на значительную роль эффекта макроформы в изучаемых системах. Последнее подтверждается и поведением растворов ПМАК конечной концентрации. Действительно, в отсутствие эффекта макроформы величина $(\Delta n / g)_{g \rightarrow 0} / (\eta - \eta_0)$ (η — вязкость раствора) не зависит от концентрации раствора c и совпадает со значением $[n] / [\eta]$ [29, 30]. Наблюдаемая на опыте зависимость $(\Delta n / g)_{g \rightarrow 0} / (\eta - \eta_0)$ от c свидетельствует о значительной роли эффекта макроформы в растворах ПМАК [31]. Для качественной оценки его в различных системах мы определили изменение $(\Delta n / g)_{g \rightarrow 0} / (\eta - \eta_0)$, приходящееся на определенный интервал концентраций, т. е. величину $K = \frac{1}{\Delta c} \Delta \left[\frac{(\Delta n / g)_{g \rightarrow 0}}{\eta - \eta_0} \right]$.

Зависимость K от состава растворителя для трех фракций ПМАК (рис. 10) в значительной степени повторяет рис. 9.

Таблица 2

Значения $f(p)$ вычисленные по уравнению (5), в предположении $[n] = [n]_f$ для фракций ПМАК в двух растворителях

Фракции и образцы	0,002 н. HCl		0,002 н. HCl + +20% метанола		Фракции и образцы	0,002 н. HCl		0,002 н. HCl + +20% метанола	
	$f(p)$	p	$f(p)$	p		$f(p)$	p	$f(p)$	p
I-3	—	—	29	2,45	I-7	43	2,9	—	—
III-3	35	2,64	29	2,45	II-7	67	3,5	50	3,1
IV-3	37	2,71	37	2,71	IV-7	94	4,1	94	4,1
VI-3	32	2,54	35	2,64	V-3**	106	4,3	—	—
VII-3	36	2,67	36	2,67					

Количественные сведения о роли собственной анизотропии и эффекта формы в различных системах можно получить с помощью зависимости $[n] / [\eta]$ от $M / [\eta]$, которая, согласно уравнениям (3—6), изображается прямой с наклоном, пропорциональным $f(p)$, и отсекающей на оси ординат отрезок, равный $\frac{[n]_f + [n]_{fs}}{[\eta]}$

На рис. 11, а приведены величины $[n] / [\eta]$ для фракций ПМАК в 0,002 н. HCl. Из рассмотрения этих данных видно, что точки для двух образцов лучше аппроксимируются разными прямыми, из которых одна практически идет в начало координат. Последнее может иметь место в том случае, когда двойное лучепреломление обусловлено лишь эффектом макроформы. При этом $[n] = [n]_f$, и с помощью уравнения (5) можно вычислить $f(p)$ для всех изученных фракций.

Данные табл. 2 указывают на приблизительное постоянство $f(p)$ для фракций образца 3, что подтверждает пренебрежимо малое значение $\frac{[n]_i + [n]_{fs}}{[\eta]}$. Из табл. 2 следует также, что для образца 7 нельзя отождествлять экспериментальную величину $[n]$ с ее составляющей $[n]_f$. Таким образом, способ полимеризации оказывает заметное влияние на структуру молекулы ПМАК в 0,002 н. HCl.

В табл. 3 даны величины $\frac{[n]_i + [n]_{fs}}{[\eta]}$, $f(p)$ и соответствующие им отно-

шения осей молекулярного эллипсоида p [32], найденные графическим путем. Отметим, что значения p хотя несколько и различаются для двух образцов, близки к получаемым обычно для гауссовых клубков [33].

При добавлении 20% метанола асимметрия и структура молекулы ПМАК не изменяются (табл. 3). Отсюда можно заключить, что происходящее при этом двукратное уменьшение $[\eta]$ фракций ПМАК обусловлено изотропным сжатием макромолекулы.

В растворителях с большим содержанием метанола величина $f(p)$, вычисленная по уравнению (5) в предположении $[n]_f = [n]$, является функцией молекулярного веса для всех изученных фракций ПМАК. В этом случае для каждой системы зависимость $[n] / [\eta]$ от $M / [\eta]$ аппроксимируется одной прямой для обоих образцов. $f(p)$ приведены в табл. 3 и свидетельствуют об отсутствии заметного влияния состава растворителя на асимметрию макромолекулы.

Рис. 6. Зависимость $[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для фракций ПМАК в разных растворителях:

1, 3—5 — количество метанола в смеси 80, 60, 50 и 40% соответственно; 2 — метанол; 6 — H_2O ; 7 — 20. Двойные точки соответствуют фракциям II — 7, IV — 7, IV — 6

Найденные из этих графиков значения $f(p)$ свидетельствуют об отсутствии заметного влияния состава растворителя на асимметрию макромолекулы.

Несколько иное поведение наблюдается у молекул ПМАК в растворителе, содержащем 80% метанола, и чистом метаноле. При 80% метанола появляется тенденция к искривлению зависимости $[n] / [\eta]$ от $M / [\eta]$, которое особенно ярко выражено в системе ПМАК — метанол (рис. 11, б).

Создается впечатление, что в метаноле (и в смесях с большим содержанием его) асимметрия молекулы ПМАК является функцией молекулярного веса фракции. Отметим, что такое предположение напрашивается и из чисто качественного рассмотрения, приведенного на рис. 10. Согласно этим данным относительная роль эффекта макроформы в системах ПМАК — 0,002 н. HCl и ПМАК — метанол зависит от M .

Если принять, что величина $\frac{[n]_i + [n]_{fs}}{[\eta]}$ для ПМАК в метаноле не

зависит от M и равна отрезку, отсекаемому кривой на оси ординат (рис. 11, б), то для каждой фракции можно вычислить $[n]_f / [\eta]$ и далее по уравнению (5) функцию $f(p)$. В табл. 4 даны результаты этих подсчетов для фракций ПМАК в метаноле, согласно которым асимметрия макромолекулы превосходит значение для гауссова клубка и растет с уменьшением молекулярного веса *.

Известно, что в отсутствие эффекта формы полужесткие частицы обнаруживают зависимость $[n] / [\eta]$ от $M / [\eta]$, сходную с кривой рис. 11, б

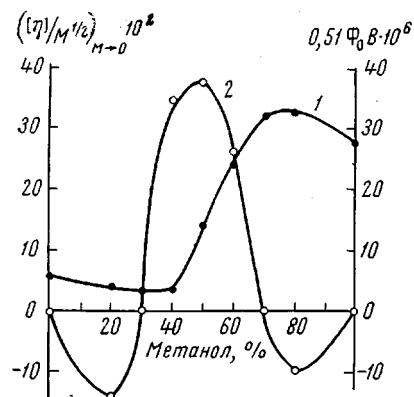


Рис. 7

Рис. 7. Отрезки, отсекаемые прямыми рис. 6 на оси ординат (1), и наклоны этих прямых (2) в зависимости от состава смеси метанол — вода

Рис. 8. Зависимость динамооптических постоянных $[n]$ фракций ПМАК от состава смеси метанол — вода

Фракции: 1 — III—3; 2 — IV—3; 3 — VI—3; 4 — VII—3 и 5 — IV—7

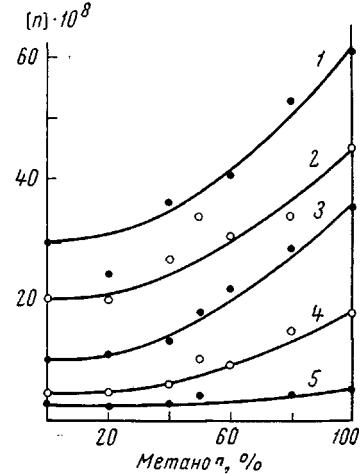


Рис. 8

[34, 35]. Если, однако, наблюдаемую зависимость объяснить свойствами полужесткой частицы, то необходимо будет приписать ей сферическую симметрию, чтобы можно было пренебречь эффектом макроформы, несмот-

Таблица 3

$\frac{[n]_i + [n]_{fs}}{[\eta]}$, $f(p)$ и p для ПМАК в разных растворителях

Оптические и гидродинамические параметры молекулы ПМАК	0,002 н. HCl	Количество метанола в растворителе, %						Метанол	
		20	20	40	50	60	80		
образцы									
		3	7	3	7	3 и 7	3 и 7	3 и 7	
$\frac{[n]_i + [n]_{fs}}{[\eta]} \cdot 10^{10}$		0	10	0	12	8	7	4	
$f(p)$		32	26	33	27	31	32	47—80	
p		2,6	2,4	2,6	2,4	2,5	2,6	3—3,7	
								См. табл. 4	
								То же	

ря на большое значение ($n_k - n_s$). Но отсутствие эффекта макроформы несовместимо со значительной концентрационной зависимостью величины $(\Delta n / g)_{g \rightarrow 0} / (\eta - \eta_0)$.

* Заметим, что величина $f(p)$, вычисленная по усредненному наклону кривой $[n] / [\eta]$ от $M / [\eta]$, полученной в работе [4], равна 50, что соответствует значению $p = 3,1$.

На основании изложенных экспериментальных данных прежде всего можно отметить, что условия полимеризации оказывают заметное влияние на оптические свойства молекул ПМАК в 0,002 н. HCl, что может быть обусловлено некоторыми различиями во вторичной структуре макромолекул. При этом, однако, асимметрия макромолекулы совпадает с получающейся обычно для гауссовых клубков, а невозмущенные размеры равны раз-

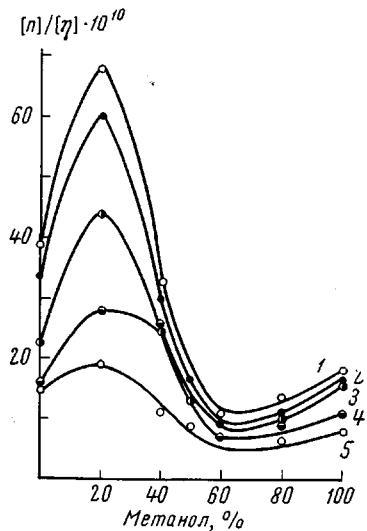


Рис. 9. Зависимость $[n]/[\eta]$ для фракций ПМАК от состава смесей метанол — вода
Фракции: 1 — III—3; 2 — IV—3;
3 — VI—3; 4 — VII—3 и 5 — IV—7

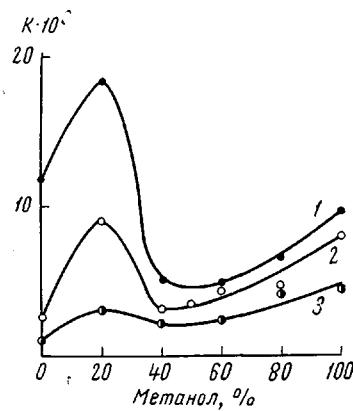


Рис. 10. Относительная роль концентрационной зависимости оптической анизотропии молекулы ПМАК в смеси метанол — вода
Фракции: 1 — III—3; 2 — IV—3;
3 — VII—3

мерам неструктурированных макромолекул в θ -растворителях. Прибавление метанола в раствор не оказывает заметного влияния на отношение осей молекулярного эллипсоида.

Наибольшие затруднения вызывает вопрос о поведении молекул ПМАК в метаноле и в смесях с его большим содержанием. Как уже указа-

Таблица 4

Асимметрия молекул ПМАК в метаноле

Фракции и образцы	$M \cdot 10^{-6}$	$[n]_f \cdot 10^8$	$\frac{[n]_f}{M} \cdot 10^{14}$	$f(p)$	p
I—3	2,14	53,3	24,9	50	3,10
III—3	1,68	46,5	27,7	56	3,24
IV—3	1,10	37,8	34,4	69	3,54
VI—3	0,63	26,2	41,7	84	3,94
VII—3	0,25	12,1	48,0	97	4,22
II—7	0,204	8,3	40,7	82	3,85
IV—7	0,060	2,6	43,7	88	4,00
V—3**	0,053	2,8	53,2	108	4,46

зывалось, большие невозмущенные размеры в этих условиях могут быть результатом вторичной структуры или значительной заторможенности внутренних вращений в цепи. Так, в случае большой жесткости уменьшение асимметрии макромолекулы можно было бы рассматривать как приближение к свойствам гауссова клубка при возрастании M [34]. Однако

такой частице необходимо приписать очень малую сегментную анизотропию, чтобы не могла проявиться ее зависимость от M . Такое ограничение отпадает при рассмотрении структурированной макромолекулы, в которой уменьшение p может быть результатом возникновения дополнительных связей между удаленными участками цепи при возрастании M .

Нам представляется, что вторичная структура молекулы ПМАК в метаноле может осуществляться водородными связями в отличие от гидро-

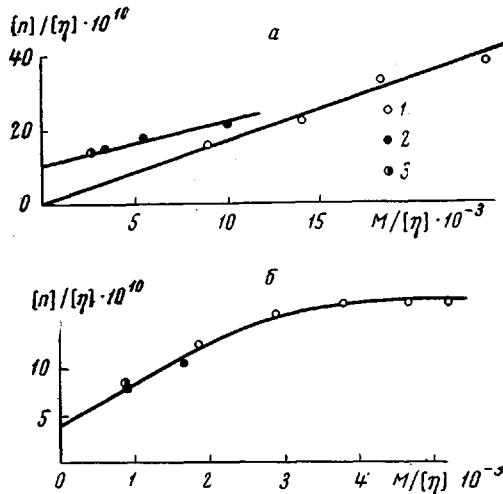


Рис. 11. Зависимость $[\eta]/[\eta]$ от $M/[\eta]$ для фракций ПМАК в 0,002 н. HCl (а) и в метаноле (б)

Фракции образцов: 3 (1), 7 (2) и V — 3** (3)

фобных взаимодействий, поддерживающих ее структуру в 0,002 н. HCl [6—8].

Отсутствие возможности раздельного определения $[n]_i/[\eta]$ и $[n]_{fs}/[\eta]$ не позволяет судить о структуре мономера и размерах сегмента. Пренебрежение же собственной анизотропией сегмента, аргументируемое сходством мономерных звеньев ПМАК и ПММА [4], нельзя считать обоснованным из-за вторичной структуры у одной из сравниваемых молекул.

В заключение приносим искреннюю благодарность Т. М. Бирштейн и О. Б. Птицыну за большой интерес к работе и неоднократное обсуждение изложенных здесь результатов.

Выводы

1. Измерены характеристические вязкости $[\eta]$ и динамооптические постоянные $[n]$ фракций полиметакриловой кислоты (ПМАК) в подкисленной воде, метаноле и их смесях.

2. Показано, что характер зависимости $[\eta]$ от состава растворителя в значительной степени обусловлен его влиянием на невозмущенные размеры макромолекул. Для ПМАК θ-растворителями являются не только метанол и 0,002 н. HCl, но и их смеси, содержащие 30 и 70 % метанола.

3. Асимметрия молекулы ПМАК в 0,002 н. HCl и в смесях, содержащих до 60 % метанола, близка к получаемой для гауссова клубка. При 80 % в чистом метаноле асимметрия макромолекулы возрастает и обнаруживает зависимость от молекулярного веса (M). Меньшему M соответствует большее p . В этих растворителях невозмущенные размеры молекулы ПМАК очень велики. Для объяснения полученных закономерностей делается предположение о возможности существования вторичной структуры у мо-

лекулы ПМАК в метаноле и растворителях, богатых метанолом (отличной от структуры в воде), либо о значительной жесткости молекул ПМАК.

Физический институт
Ленинградского государственного
университета им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
13 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Katchalsky, U. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951.
2. A. Silberger, J. Elliassaf, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 23, 253, 1957.
3. N. M. Wiederholt, A. R. Brown, J. Polymer Sci., 8, 652, 1952.
4. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, К. Л. Болевский, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 33.
5. H. I. L. Tapp, J. Hergmans, J. Phys. Chem., 58, 757, 1954.
6. Т. М. Бирштейн, Е. Ф. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Высокомолек. соед., 7, 372, 1965.
7. Т. Н. Некрасова, А. Г. Габриэлян, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., А10, 297, 1968.
8. J. Barone, V. Crescenzi, T. Quadrifoglio, V. Vitagliano, Ricerca Scient., 36, 477, 1966.
9. Э. В. Фрисман, Л. В. Щагина, В. И. Воробьев, Коллоидн. ж., 27, 130, 1965.
10. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, 23, 690, 1952.
11. W. Kuhn, P. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
12. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.
13. J. C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, 1873.
14. A. Peterlin, H. A. Stuart, Z. Phys., 112, 1, 1939.
15. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
16. E. V. Fisman, V. N. Tsvetkov, J. Polymer Sci., 30, 297, 1958.
17. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 5, 740, 1963.
18. S. N. Chinali, G. Bondurant, J. Polymer Sci., 22, 555, 1956.
19. S. N. Chinali, R. J. Samuels, J. Polymer Sci., 19, 463, 1956.
20. S. N. Chinali, R. A. Guzzi, J. Polymer Sci., 21, 417, 1956.
21. S. Newman, W. Krigbaum, C. Langier, P. Flory, J. Polymer Sci., 14, 451, 1954.
22. Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, М. С. Шиканова, Высокомолек. соед., А10, 1530, 1968.
23. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов. Ж. экспер. и теорет. физики, 26, 351, 1954.
24. Т. В. Белозерская, О. Н. Трапезникова, Оптика и спектроскопия, 20, 246, 1966.
25. И. В. Сочава, О. Н. Трапезникова, Вестн. ЛГУ, серия физ. и химия, В4, 71, 1965.
26. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
27. P. Flory, Makromolek. Chem., 98, 128, 1966.
28. К. А. Валиев, М. И. Емельянов, Ж. структ. химии, 5, 7, 1964.
29. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
30. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Красноперова, Высокомолек. соед., 1, 597, 1959.
31. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., 30, 297, 1958.
32. A. Peterlin, H. A. Stuart, Hand. u. Jahrbuch. d. chem. Phys., 8/1B, 31, 43, 1943.
33. Э. В. Фрисман, Диссертация, 1964.
34. Э. В. Фрисман, В. И. Воробьев, Л. В. Щагина, Высокомолек. соед., 6, 884, 1964.
35. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Докл. АН СССР, 168, 621, 1966.

EFFECT OF MEDIUM ON SIZE AND SHAPE OF MOLECULES OF NONIONIZED POLYMETHACRYLIC ACID

E. V. Fisman, M. A. Sibileva, Nguen Tkhi Kim Ngan, T. N. Nekrasova
Summary

Intrinsic viscosities $[\eta]$ and dynamooptic constants $[n]$ of fractions of polymethacrylic acid (PMAA) have been determined in 0,002 n. HCl methanol and their mixtures. Character of $[\eta]$ dependence on solvent composition is found to be governed by its effect in unperturbed dimension of macromolecules. In 0,002 n. HCl and in the mixtures with up to 60% of methanol asymmetry of the macromolecule is close to Gaussian coil. In 80% methanol and moreover in pure methanol asymmetry grows and its dependences on molecular weight reveals. Higher ratio of molecule half-axis corresponds to lower molecular weight. The found dependences enable to propose that PMAA macromolecules have secondary structure in methanol which is different from one in water. The second possible explanation is based on idea of high rigidity of PMAA molecule.