

УДК 678.01:53:678.744

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И ИОНИЗАЦИИ
НА КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ
ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Т. Н. Некрасова, Э. Чурыло

Известно, что в молекулах полиметакриловой кислоты (ПМАК) при ионизации происходит конформационный переход, который проявляется в аномальном ходе кривых потенциометрического титрования [1—3], в отсутствии зависимости вязкости водных растворов ПМАК при малых степенях ионизации от степени ионизации α [4]. Этот переход обычно связывают с разрушением вторичной структуры, которой обладают молекулы ПМАК в воде при малых α . В настоящее время принято считать, что структурированное состояние ПМАК в воде обусловлено ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между метильными группами, т. е. гидрофобными взаимодействиями. При рассмотрении моделей цепи ПМАК оказалось, что наибольшему взаимодействию метильных групп соответствует структура с плоскостью скольжения, когда все метильные группы расположены по одну сторону, а карбоксильные — по другую сторону от плоскости, перпендикулярной плоскости скольжения и проходящей через ось молекулы. При этом возникает компактная линейная структура, образованная рядом соседних метильных групп. В случае полиметилметакрилата (ПММА), в котором группа $-\text{COOH}$ заменена на $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, такая структура наблюдалась рентгенографически в смеси изо- и синдиотактических макромолекул. Для синдиотактического ПММА [5], теоретические расчеты показали, что такой структуре соответствует минимум потенциальной энергии [6]. В ПМАК взаимодействие между этими гидрофобными участками играет, по-видимому, определяющую роль в стабилизации структуры, которой обладает ПМАК в воде. В слабо полярных растворителях гидрофобные взаимодействия отсутствуют, и ряд аномальных свойств, наблюдаемых в воде, исчезает. Действительно, в ряде работ показано, что добавление метанола к водным растворам ПМАК приводит к конформационному переходу, сопровождающему увеличением размеров [7, 8].

Результаты исследования диффузного малоуглового рассеяния рентгеновых лучей ПМАК в воде, метаноле и их смесях показывают, что переход сопровождается не только увеличением размеров макромолекулы в целом, но и изменением ближнего порядка [9].

До сих пор исследовалось влияние метанола на конформационные свойства ПМАК, который является θ -растворителем. В этой работе мы исследовали действие других органических растворителей, таких как диоксан и диметилформамид. Одновременно было изучено влияние ионизации на конформационные переходы, вызываемые добавлением органического растворителя к водным растворам ПМАК, и влияние органического растворителя на конформационные переходы при ионизации.

Экспериментальная часть

Способ получения и фракционирования ПМАК описан в работе [4]. Была исследована фракция с $M = 2,9 \cdot 10^5$, определенным вискозиметрически в 0,002 M HCl при 30° по формуле Качальского [10]

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

Полиакриловая кислота (ПАК) была получена полимеризацией очищенного мономера в диоксане при 70° с перекисью бензоила в качестве инициатора и расфракционирована на семь фракций. Молекулярный вес определяли по вязкости в диоксане при 30° по формуле [11]: $[\eta] = 8,5 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,5}$. Исследовали фракцию с $M = 3 \cdot 10^5$, вязкость измеряли в вискозиметре Убеллоде при $(20 \pm 0,02)^\circ$. Ионизацию ПМАК и ПАК осуществляли добавлением рассчитанного количества 0,1 н. NaOH; $[\eta]$ определяли экстраполяцией η_{ud}/c к нулевой концентрации.

Результаты и их обсуждение

Влияние органических растворителей на конформационный переход в ПМАК. На рис. 1 приведены в качестве примера зависимости η_{ud}/c от c для фракции ПМАК с $M = 290\,000$ в смесях воды с диоксаном; на рис. 2, а — изменение $[\eta]$ неионизованных ПМАК и ПАК при изменении содержания диоксана в смеси. Как видно из рис. 2, значения $[\eta]$, ПМАК и ПАК в воде практически совпадают. Небольшие добавки диоксана до 18% уменьшают $[\eta]$ ПМАК, дальнейшее увеличение содержания диоксана от 20 до 50% в смеси вызывает увеличение $[\eta]$ в 15 раз. При 70% диоксана в смеси $[\eta]$ достигает максимального значения, затем падает. В случае ПАК наблюдается монотонное возрастание $[\eta]$ примерно до 80% диоксана в смеси, затем вязкость падает; диоксан является θ -растворителем для ПАК.

На рис. 2, б приведены зависимости $[\eta]$ ПМАК и ПАК от содержания диметилформамида (ДМФ) в смеси ДМФ — вода (0,002 н. HCl). Как и в случае с диоксаном, небольшие добавки ДМФ вызывают уменьшение $[\eta]$, причем минимум наблюдается при 12—13% ДМФ в смеси, в области от 30 до 60% $[\eta]$ возрастает почти в 20 раз, оставаясь практически постоянной при дальнейшем увеличении ДМФ в смеси.

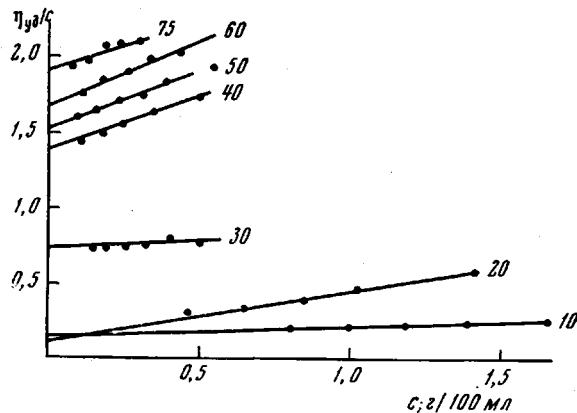


Рис. 1. Зависимость η_{ud}/c от c для неионизованной ПМАК с $M = 2,9 \cdot 10^5$ в смесях воды с диоксаном (цифры у прямых соответствуют содержанию диоксана в смеси)

Влияние ионизации и органического растворителя. На рис. 3 приведены зависимости $[\eta]$ ПМАК и $[\eta]$ ПАК от степени ионизации α , в 0,1 н. NaCl и в смесях, содержащих 5, 10 и 20 об. % диоксана. Из рис. 3, а видно, что небольшие добавки диоксана (до 5%) практически не влияют на переход, но уменьшают $[\eta]$ при $\alpha > 0,6$. При 10% диоксана в смеси начальный наклон $[\eta]$ (α) несколько увеличивается, а переход смещается в сто-

рону меньших α , при 20% диоксана $[\eta]$ линейно растет с ростом α до $\alpha = 0,5$, а затем падает. Добавление диоксана к растворам ПАК не изменяет хода зависимости $[\eta]$ от α , но при $\alpha > 0,4$ $[\eta]$ заметно понижается с увеличением содержания диоксана в смеси. Аналогичные результаты получены для смесей, содержащих метанол. На рис. 4 приведены начальные участки

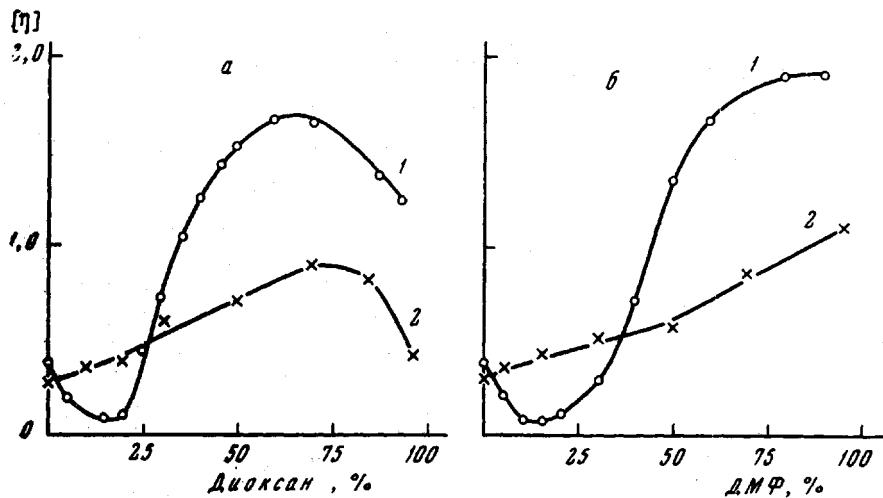


Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ ПМАК (1) и ПАК (2) от содержания диоксана в смеси вода (0,1 н. NaCl) — диоксан (а) и неионизированной ПМАК (1) и ПАК (2) от содержания ДМФ в смеси вода (0,002 н. HCl) — ДМФ (б)

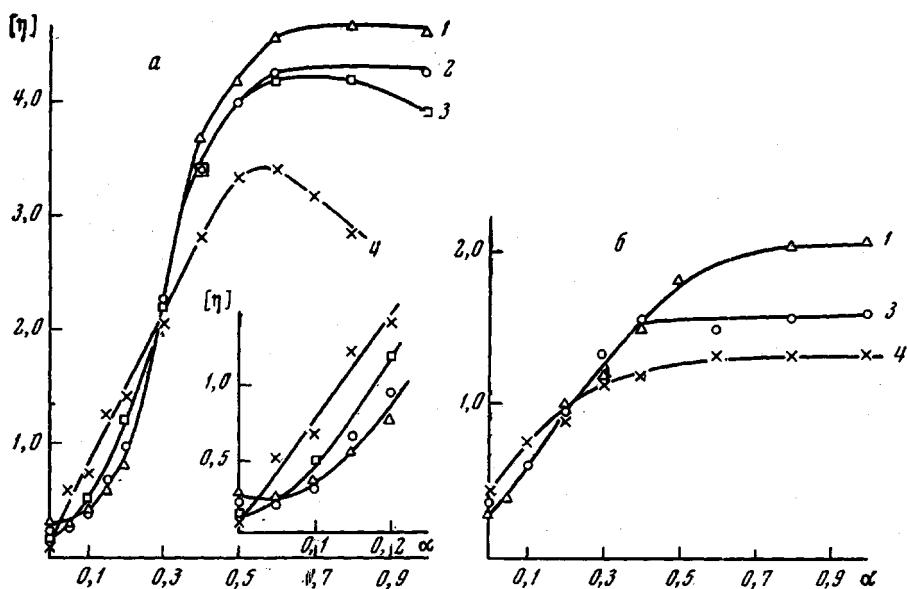


Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ ПМАК (а) и $[\eta]$ ПАК (б) от степени нейтрализации в смесях с различным содержанием диоксана:
1 — 0,1 н. NaCl; 2, 3, 4 — то же + 5, 10 и 20% диоксана соответственно

зависимости $[\eta]$ ПМАК от α для смесей с 20 и 40% метанола. Из рис. 4 видно, что при 20% метанола переход наступает при $\alpha \approx 0,1$ (в воде при $\alpha = 0,15$, кривая 1); при 40% метанола $[\eta]$ возрастает, начиная с малых степеней ионизации, т. е. структурированное состояние в этой смеси находится на грани стабильности.

На рис. 5 приведены зависимости $[\eta]$ от состава растворителя для частично ионизованных ПМАК. Из рисунка видно, что с ростом α переход начинается при меньшем содержании диоксана в смеси. При $\alpha = 0,15$, соответствующей началу перехода в воде, добавление диоксана практически сразу вызывает возрастание $[\eta]$.

Сравнение поведения ПМАК в смесях воды с диоксаном, ДМФ и метанолом (кривая 3 взята из работы [8]) (рис. 6) показывает, что эти растворители вызывают резкое увеличение вязкости, а следовательно, и размеров

молекул ПМАК в довольно узком интервале изменения состава растворителя. Как и в случае метанола, это возрастание размеров можно связать с конформационным переходом в макромолекуле. В случае ПАК, молекулы которой не обладают специфической структурой в воде и представляют обычный гауссов клубок, изменение состава растворителя приводит к монотонному возрастанию $[\eta]$, что отражает, по-видимому, изменение взаимодействий полимер — растворитель в смешанном растворителе. Область резкого увеличения $[\eta]$ при изменении состава растворителя смещается в сторону меньших количеств второй компоненты при переходе от метанола к диоксану.

Можно было предполагать, что такой ход зависимости $[\eta]$ ПМАК от состава растворителя отражает изменение свойств самого растворителя [12, 13], а не конформационные превращения в молекулах ПМАК. Однако на зависимости $[\eta]$ ПАК от состава растворителя не проявляется изменение свойств растворителя.

Для объяснения очень больших размеров молекул ПМАК в метаноле и смесях, содержащих более 80% метанола, в работе [8] были сделаны два предположения: либо в молекулах ПМАК в смесях воды с метанолом и в чистом метаноле существует вторичная структура, отличная от той, которая существует в воде, либо молекула ПМАК характеризуется повышенной жесткостью. Исходя из того, что размеры молекул ПМАК в смесях, содержащих ~70% диоксана или ДМФ, практически совпадают между собой, можно заключить, что в слабо полярных растворителях размеры молекул ПМАК не зависят от природы растворителя. По-видимому, аномально большие размеры молекул ПМАК в этих условиях связаны с повышенной жесткостью цепи ПМАК, обусловленной наличием двух типов заместителей при углеродном атоме основной цепи (полярные и неполярные привески). В ПММА, у которого оба заместителя неполярные, и ПАК, имеющей только одну боковую группу, мы имеем обычные гибкие макромолекулы.

Не возмущенные дальними взаимодействиями размеры молекул ПМАК при больших степенях ионизации и умеренных ионных силах близки к размерам в метазоле. Это позволяет предположить, что в обоих случаях в макромолекуле отсутствует структура, присущая ей в воде при малых α , хотя о тождестве этих двух конформаций говорить нельзя. Механизмы разрушения вторичной структуры при ионизации и при действии органических растворителей различны: в первом случае макромолекула переходит в развернутую конформацию в результате сильного электростатического отталкивания между заряженными карбоксильными группами, во втором

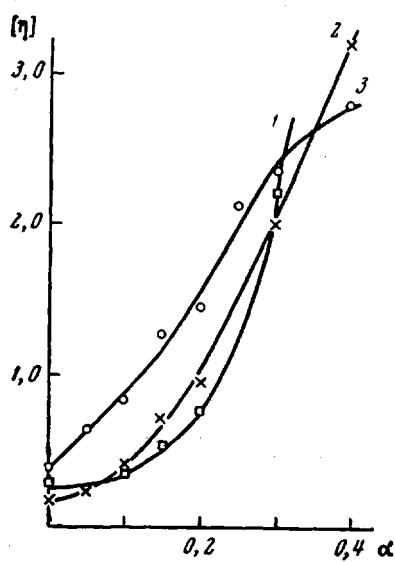


Рис. 4. Зависимость $[\eta]$ ПМАК от степени нейтрализации в смесях с различным содержанием метанола в области малых степеней нейтрализации:

1 — 0,1 н. NaCl ; 2, 3 — то же + 20 и 40% CH_3OH соответственно

те [8] были сделаны два предположения: либо в молекулах ПМАК в смесях воды с метанолом и в чистом метаноле существует вторичная структура, отличная от той, которая существует в воде, либо молекула ПМАК характеризуется повышенной жесткостью. Исходя из того, что размеры молекул ПМАК в смесях, содержащих ~70% диоксана или ДМФ, практически совпадают между собой, можно заключить, что в слабо полярных растворителях размеры молекул ПМАК не зависят от природы растворителя. По-видимому, аномально большие размеры молекул ПМАК в этих условиях связаны с повышенной жесткостью цепи ПМАК, обусловленной наличием двух типов заместителей при углеродном атоме основной цепи (полярные и неполярные привески). В ПММА, у которого оба заместителя неполярные, и ПАК, имеющей только одну боковую группу, мы имеем обычные гибкие макромолекулы.

Не возмущенные дальними взаимодействиями размеры молекул ПМАК при больших степенях ионизации и умеренных ионных силах близки к размерам в метазоле. Это позволяет предположить, что в обоих случаях в макромолекуле отсутствует структура, присущая ей в воде при малых α , хотя о тождестве этих двух конформаций говорить нельзя. Механизмы разрушения вторичной структуры при ионизации и при действии органических растворителей различны: в первом случае макромолекула переходит в развернутую конформацию в результате сильного электростатического отталкивания между заряженными карбоксильными группами, во втором

случае изменение конформации происходит вследствие изменения полярности среды. Для многих полярных полимеров (полидиметилсиликсан, гексен-1-полисульфон) показано [14—16], что изменение полярности среды может приводить к изменению невоизмущенных размеров на 25—30%, причем в более полярных растворителях более выгодными оказываются свернутые конформации. Проведенный Кресченци и Флори расчет конформации цепи полидиметилсиликсана показал, что в полярных растворителях более предпочтительной оказывается конформация транс-цепи, когда взаимодействие

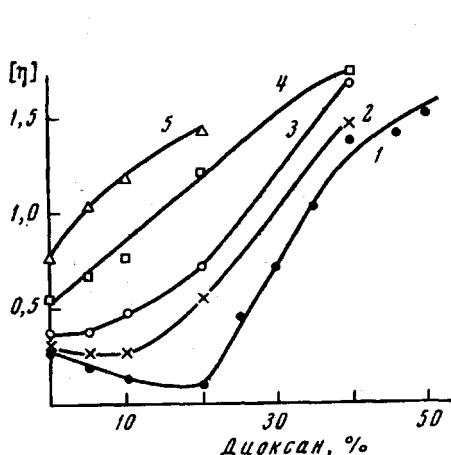


Рис. 5

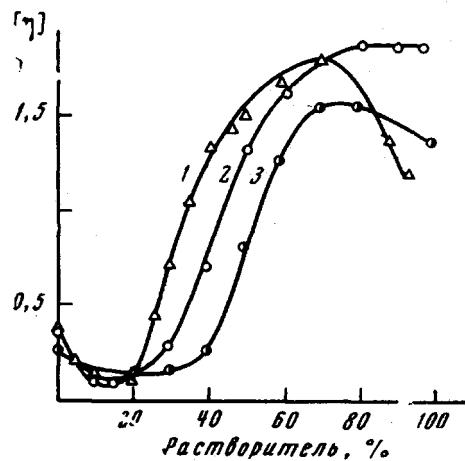


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $[\eta]$ ПМАК от состава растворителя при различных степенях нейтрализации ПМАК

1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,15 и 5 — 0,2

Рис. 6. Зависимость $[\eta]$ нейонизированной ПМАК от состава органического растворителя в смесях воды с диоксаном (1), ДМФ (2), метанолом (3) (кривая 3 взята из работы [8] для фракции ПМАК с $M = 2,2 \cdot 10^5$)

CH_3 -групп, которые оказываются сближенными на расстояние меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, выгоднее, чем их контакты с молекулами полярного растворителя. В ПМАК, при переходе от более полярного растворителя (вода) к менее полярному (диоксан, ДМФ или метанол) меняется взаимодействие как между CH_3 -группами, так и между COOH -группами, поскольку вероятность образования внутримолекулярной водородной связи увеличивается, что приводит к изменению конформации цепи.

Хотя механизмы разрушения вторичной структуры ПМАК при ионизации и под влиянием органического растворителя различны, каждый из этих факторов усиливает действие другого. В частично ионизованной ПМАК переход начинается при меньшем содержании диоксана в смеси, чем в нейонизированной; в смесях воды с диоксаном или метанолом переход смещается в сторону меньших α . Таким образом, и ионизация, и менее полярный растворитель уменьшают стабильность структурированного состояния. Обращает на себя внимание тот факт, что уменьшение стабильности сопровождается уменьшением размеров. Можно думать, что это связано с перестройкой локальных компактных структур в ПМАК и изменением взаимодействия между ними.

Интересно отметить, что при больших степенях ионизации $[\eta]$ заметно снижается при увеличении диоксана в смеси. Уменьшение диэлектрической проницаемости среды должно, казалось бы, усиливать электростатические взаимодействия между заряженными группами. Однако ионные пары, вероятность образования которых растет экспоненциально с ростом $1/D$, и связывание ионов уменьшают свободный заряд на макромолекуле,

а следовательно, и ее размеры [17]. Сравнение $[\eta]$ ПМАК и ПАК при больших α показывает, что $[\eta]$ ПМАК в несколько раз больше $[\eta]$ ПАК. Качество растворителя в обоих случаях одинаково (показатели степени в уравнении Марка — Хаувинка равны). Очевидно, можно допустить, что размеры ионизированной ПМАК аномально велики вследствие большой жесткости цепи ПМАК. Таким образом, образование водородных связей в слабо полярных растворителях и взаимодействие заряженных карбоксильных групп в воде при больших α способствуют проявлению повышенной жесткости цепи ПМАК. В воде в неионизованном состоянии взаимодействие CH_3 -групп стремится уменьшить поверхность контактов макромолекулы с водой, что приводит к уменьшению размеров ПМАК.

Авторы сердечно благодарят О. Б. Птицына за помощь при выполнении данной работы и обсуждении полученных результатов.

Выводы

- Добавление диоксана и диметилформамида к водным растворам неионизированной полиметакриловой кислоты (ПМАК) вызывает резкое увеличение $[\eta]$ в сравнительно узком интервале изменения состава растворителя, указывающее на конформационный переход в макромолекуле.
- В слабо полярных растворителях $[\eta]$ ПМАК не зависит от природы растворителя.
- Ионизация и добавление органического растворителя уменьшают стабильность структурированного состояния ПМАК в воде и усиливают их взаимодействие.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

- J. C. Leyte, M. Mandel, J. Polymer Sci., A2, 1879, 1964.
- Т. Н. Некрасова, Е. В. Ануфриева, А. М. Ельяшевич, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 7, 913, 1965.
- G. Bagoli, V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, Ricerca Scient., 35 (II—A), 393, 1965.
- Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, М. С. Шиканова, Высокомолек. соед., A10, 1530, 1968.
- A. M. Liquori, O. Anzino, V. M. Coiro, D. Alagni, P. De Santis, M. Savino, Nature, 206, 358, 1965.
- Ф. П. Григорьева, Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., A9, 580, 1967.
- Т. М. Бирштейн, Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Высокомолек. соед., 7, 913, 1965.
- Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Нгуен Тхи Ким Нган, Т. Н. Некрасова, Высокомолек. соед., A10, 1834, 1968.
- А. И. Григорьев, Л. А. Волкова, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., B11, 232, 1969.
- A. Katchalsky, H. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951.
- S. Newman, W. R. Kriegbaum, J. Laugier, P. Flory, J. Polymer Sci., 14, 451, 1954.
- G. N. Malcolm, J. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., 53, 921, 1957.
- Ю. И. Наберухин, С. И. Шуйский, Ж. структ. химии, 8, 606, 1967.
- U. Bianchi, V. Magnasco, J. Polymer Sci., 41, 177, 1959.
- K. I. Ivin, H. A. Ende, G. Meylehoff, Polymer, 3, 129, 1961.
- P. J. Flory, V. Crescenzi, I. E. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 86, 146, 1964.
- О. Б. Птицын, А. М. Ельяшевич, Докл. АН СССР, 156, 1154, 1964.

EFFECT OF SOLVENT AND IONIZATION ON CONFORMATIONAL TRANSITIONS IN POLYMETHACRYLIC ACID

T. N. Nekrasova, E. Churylo

Summary

$[\eta]$ of polymethacrylic acid (PMAA) has been measured in mixtures of water with dioxane or dimethylformamide in dependence on organic solvent content. In comparatively narrow interval of solvent composition sharp change of $[\eta]$ and therefore molecular dimensions occur. Effects of ionization and addition of organic solvents on stability of PMAA structure in water have been studied.