

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 8

УДК 678.01:53:678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И *n*-ЦЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СМЕСЯХ СЕЛЕКТИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

C. B. Береза, Е. А. Бектурсов, С. Р. Рафиков

Брэслер и Френкель с сотр. [1] исследовали поведение блок-сополимера стирола с изопреном в селективных растворителях, каждый из которых растворял только изопреновые (или стирольные) и осаждал стирольные (или изопреновые) блоки. Поскольку молекула в целом растворима, авторы высказали предположение о том, что в таких растворителях нерастворимые блоки сворачиваются на себя и внутримолекулярно агрегируют, образуя жесткое ядро, окруженное гибкими нитями растворимых блоков, за счет которых макромолекула в конечном счете и удерживается в растворе. В растворителе, хорошем для обеих составляющих цепи, происходит разворачивание всей макромолекулы. Бенуа с сотр. [2—5] изучили растворы ряда привитых, статистических и блок-сополимеров в смешанных растворителях, причем смеси были подобраны таким образом, что один из компонентов являлся растворителем для обеих частей макромолекулы, а другой — осадителем для одной из них. В этих работах отмечено влияние взаимодействия блоков, ветвей и звеньев различной природы, входящих в сополимер на конформацию цепной молекулы в смешанном растворителе. Об изменении конформационных характеристик авторы судили на основе измерения величины характеристической вязкости нефракционированных образцов или отдельных фракций (иногда измерялись средне-квадратичные радиусы инерции). Этих данных недостаточно для утверждения того, что имеет место изменение конформации цепей, так как нужно иметь сведения о невозмущенных размерах макромолекул. В этом случае необходимо исследовать ряд фракций сополимера.

В настоящей работе изложены результаты исследования фракций трех статистических сополимеров метилметакрилата (ММА) и *n*-цетилметакрилата (ЦМА), звенья которых отличаются только длиной бокового заместителя в селективных растворителях и их смесях. В отличие от работ [1—5] нами была выбрана такая пара растворителей, один из которых растворял полиметилметакрилат (ПММА) и осаждал поли-*n*-цетилметакрилат (ПЦМА), второй, наоборот, растворял ПЦМА и осаждал ПММА; такими растворителями оказались гептан и *n*-пропилацетат.

Были исследованы сополимеры, содержащие 25, 38 и 5 мол. % ЦМА.

Экспериментальная часть *

Статистические сополимеры получали свободно-радикальной сополимеризацией MMA и ЦМА в 50%-ном растворе мономеров в бензole с перекисью бензоила (1% от веса мономеров) в токе азота при 70°. Полученные сополимеры осаждали этиловым спиртом, затем повторно переосаждали из бензольного раствора и сушили до постоянного веса в вакууме при 40°.

* В экспериментальной работе принимала участие В. Ф. Онищенко.

ЦМА получали по методике Хакена [6] n_D^{20} 1,4514, и т. кип. 190,5°/5 мм. ММА очищали по обычной методике [7], n_D^{20} 1,4130, т. кип.— 20°/35 мм.

Фракционирование сополимеров проводили методом дробного осаждения из 1%-ного раствора сополимеров в бензole этиловым спиртом. Полученные фракции были однородны по составу (однородность фракций определяли по содержанию углерода; данные микроанализа сополимеров: * I — 69,6; II — 73,4; III — 76,2% С; 25, 38 и 50 мол. % ЦМА соответственно).

Вязкость фракций сополимеров измеряли на вискозиметрах типа Уббелоде при $25 \pm 0,01^\circ$, со временем истечения чистого растворителя 100—150 сек.

Таблица 1

Молекулярные характеристики фракций статистического сополимера I

$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	[η] гептан, мл/г	75% гептана		50% гептана		25% гептана		n-Пропил- акетат	
		[η], дл/г	K'	[η], дл/г	K'	[η], дл/г	K'	[η], дл/г	K'
4,73	0,110	0,30	0,83	0,50	0,70	0,54	0,46	0,54	0,86
3,45	0,105	0,26	0,73	0,44	0,62	0,52	0,57	0,46	0,79
2,38	0,100	0,22	1,03	0,34	0,86	0,43	0,40	0,40	0,69
2,00	0,090	0,16	2,61	0,33	0,74	0,39	0,97	0,34	0,86
1,80	0,085	0,15	1,60	0,32	0,47	0,34	0,62	0,32	0,86
1,56	0,080	0,14	2,19	0,25	0,80	0,30	0,69	0,26	0,50
1,16	0,075	0,12	2,31	0,20	1,07	0,22	1,17	0,22	0,59
0,42	0,047	0,067	9,63	0,13	0,74	0,12	0,64	0,16	1,62

Молекулярные веса фракций измеряли методом светорассеяния на фотоэлектрическом нефелометре типа ФПС-1 ЦКБ УП АН ССР в естественном свете, с длиной волны падающего света $\lambda = 4360 \text{ \AA}$, при $25 \pm 0,05^\circ$, инкремент показателя преломления $\Delta n / \Delta c$, для сополимеров в бутилацетате равен 0,090. Эта величина близка к соответствующим значениям $\Delta n / \Delta c$ в бутилацетате для гомополимеров MMA (0,100) и ЦМА (0,095), что позволяет считать измеренный молекулярный вес близким к истинному. Результаты измерений приведены в табл. 1—3.

Бутилацетат и n-пропилацетат марки «чистый» высушивали над свежепрокаленным сульфатом магния и перегоняли; n-пропилацетат — т. кип. 98°/690 мм, n_D^{20} 1,3842; бутилацетат — т. кип. 121,3°/690 мм и n_D^{20} 1,3961. Гептан марки «эталонный» перегоняли над металлическим натрием, т. кип. 94,5°/690 мм, n_D^{20} 1,3878.

Результаты и их обсуждение

Характеристическую вязкость $[\eta]$ фракций сополимеров измеряли в селективных растворителях (гептан, n-пропилацетат) и их смесях. В гептане (или n-пропилацетате) происходит избирательная сольватация цетильных цепочек (или полиметакрилового хребта), благодаря которой макромолекула и удерживается в растворе.

Зависимость характеристической вязкости от состава смешанных растворителей представлена на рис. 1. Эти зависимости выражаются плавными кривыми для сополимеров I и III и кривой с максимумом для сополимера II. Из рис. 1, а видно, что $[\eta]$ фракций сополимера, бедного цетильными группами, растут при добавлении n-пропилацетата к гептану. Такой ход кривой объясняется следующим: несмотря на низкое процентное содержание цетильных групп, в данном сополимере за счет их большого объема и сольватации гептаном макромолекула в целом растворима в последнем, хотя основная ее цепь «высажена на себя» [1]. Добавление n-пропилацетата вызывает «расторжение» основной цепи, макромолекула разворачивается, размеры ее увеличиваются, что вызывает соответствующее увеличение $[\eta]$. При обогащении смеси n-пропилацетатом (75 об. %) величина $[\eta]$ достигает наибольшего значения и больше практически не меняется; хотя углеводородные ветви нерастворимы в последнем и их мало, при «высаживании на себя» они все же занимают большой объем, поэтому размеры макромолекул и характеристические вязкости заметно не изменяются.

* Анализы выполнены в лаборатории микроанализа Института химических наук АН КазССР.

Таблица 2

Молекулярные характеристики фракций статистического сополимера II

$M_w \cdot 10^{-6}$	V_{R^2} в бутил- акцетате, Å	$A_2 \cdot 10^4$	$\Phi \cdot 10^{-21}$	Гептан		75% гептана		60% гептана		50% гептана		25% гептана		n -Пропилацетат	
				[η], dL/g	K'	[η], dL/g	K'	[η], dL/g	K'	[η], dL/g	K'	[η], dL/g	K'	[η], dL/g	K'
1,95	490	2,0	0,9	0,80	0,031	1,00	0,80	1,12	0,53	1,04	0,51	0,94	0,54	0,66	0,36
0,91	347	4,3	0,9	0,42	0,066	0,67	0,54	0,75	0,74	0,65	0,84	0,58	0,80	0,50	0,69
0,66	296	5,5	0,9	0,38	0,028	0,55	0,70	0,57	0,66	0,56	0,36	0,50	1,07	0,45	0,50
0,38	255	6,0	0,7	0,26	0,700	0,44	0,48	0,48	0,70	0,44	0,40	0,40	1,00	0,36	0,82
0,27	176	4,5	1,1	0,24	0,380	0,38	0,50	0,44	0,69	0,40	0,78	0,38	0,66	0,28	1,43
0,21	--	2,3	--	0,20	0,160	0,32	1,06	0,35	0,81	0,32	0,61	0,31	1,34	0,25	1,80
0,17	--	2,3	--	0,18	0,770	0,28	0,78	0,31	0,64	0,30	0,95	0,30	0,74	0,22	1,18
0,15	--	35,0	--	0,16	1,250	0,23	1,02	0,25	0,97	0,28	0,93	0,20	1,67	0,20	1,43

Таблица 3

Молекулярные характеристики фракций статистического сополимера III

$M_w \cdot 10^{-6}$	V_{R^2} в бутил- акцетате, Å	$A_2 \cdot 10^4$	$\Phi \cdot 10^{-21}$	Гептан		75% гептана		50% гептана		25% гептана		n -Пропилацетат	
				[η], dL/g	K'								
15,40	515	1,75	0,39	0,64	0,16	0,63	0,76	0,69	2,59	0,52	0,75	0,37	0,75
8,10	365	2,13	0,46	0,56	0,05	0,60	0,67	0,57	0,84	0,49	0,56	0,32	0,98
6,85	213	3,33	0,17	0,43	0,18	0,48	0,87	0,43	0,82	0,38	0,70	0,27	0,70
3,50	192	1,85	0,85	0,33	0,41	0,36	0,78	0,36	0,93	0,30	1,07	0,24	0,88
2,50	--	2,85	--	0,31	0,36	0,32	0,74	0,27	1,39	0,23	2,50	0,18	1,66
1,47	--	1,63	--	0,21	0,50	0,22	2,08	--	--	0,20	1,14	0,16	0,80
1,20	--	2,00	--	0,18	--	0,16	2,20	0,17	0,66	0,14	1,25	0,13	0,81
0,52	--	2,73	--	0,12	--	0,08	2,04	0,11	0,76	0,09	2,63	0,10	2,10

В случае сополимера III, богатого цетильными группами (50 мол. % ЦМА), $[\eta]$ плавно уменьшается от больших значений в гептане к меньшим в *n*-пропилацетате (рис. 1, в). Это объясняется тем, что в этом сополимере имеется большое число растворимых в гептане углеводородных ветвей и, хотя основная цепь и не растворима в нем, размер макромолекулы,

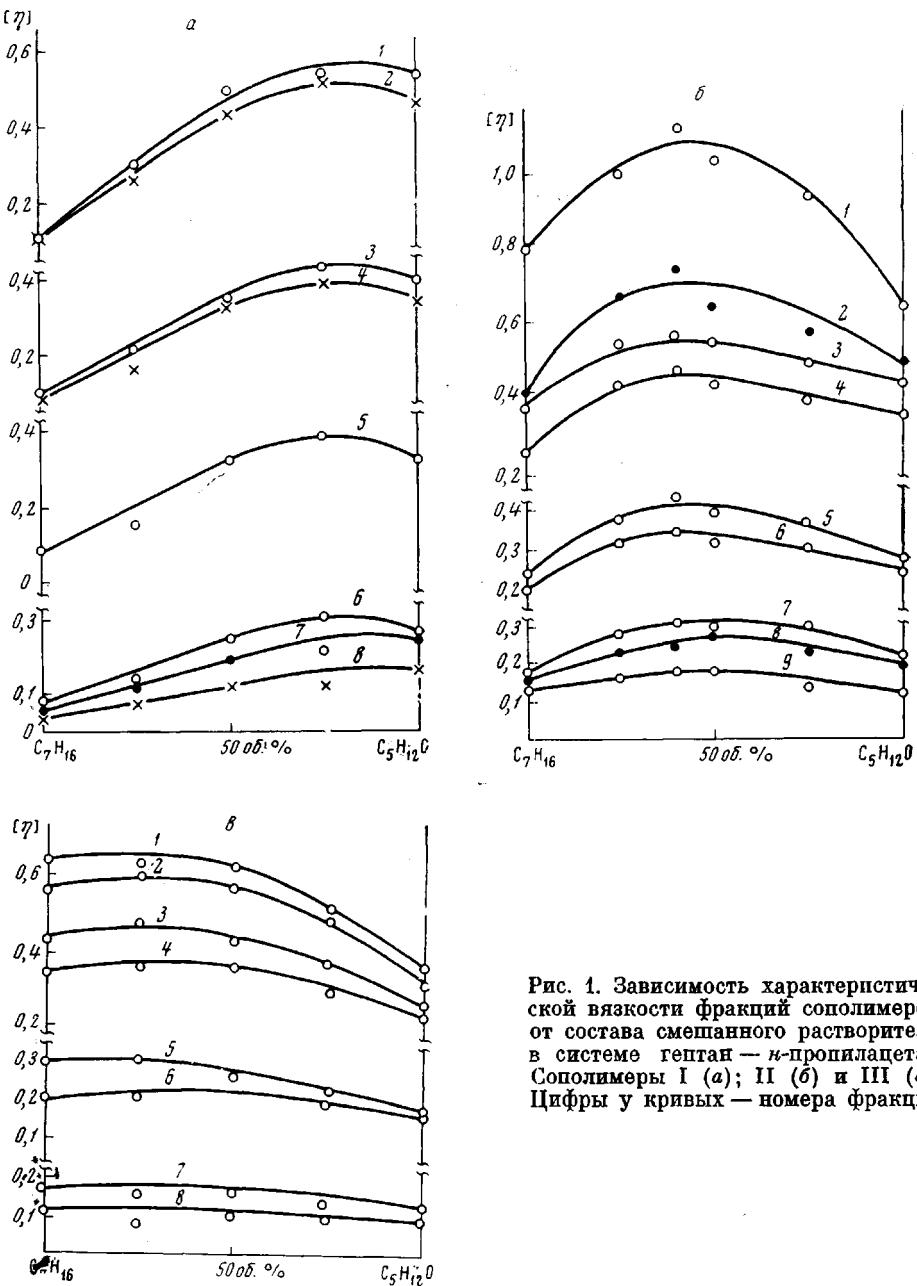


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости фракций сополимеров от состава смешанного растворителя в системе гептан — *n*-пропилацетат. Сополимеры I (а); II (б) и III (в). Цифры у кривых — номера фракций

обуславливающий $[\eta]$, велик. Добавление к раствору *n*-пропилацетата вначале не влияет на значения $[\eta]$ и лишь добавление больших количеств последнего снижает ее. Такой ход кривых объясняется, по-видимому, тем, что вокруг макромолекулы, богатой цетильными группами, образуется сольватная оболочка, препятствующая проникновению внутрь клубка *n*-пропилацетата; увеличение содержания в смеси *n*-пропилацетата способ-

ствует разрушению этой оболочки, что вызывает «слипание» цетильных цепей. Однако значение $[\eta]$ в чистом n -пропиляцетате не намного отличается от соответствующих значений в гептане. Это связано с тем, что хотя цетильные группы и «выпали на себя», но объем их в сумме велик, и размеры сополимерных цепей уменьшаются незначительно, вызывая соответственно и небольшие уменьшения $[\eta]$.

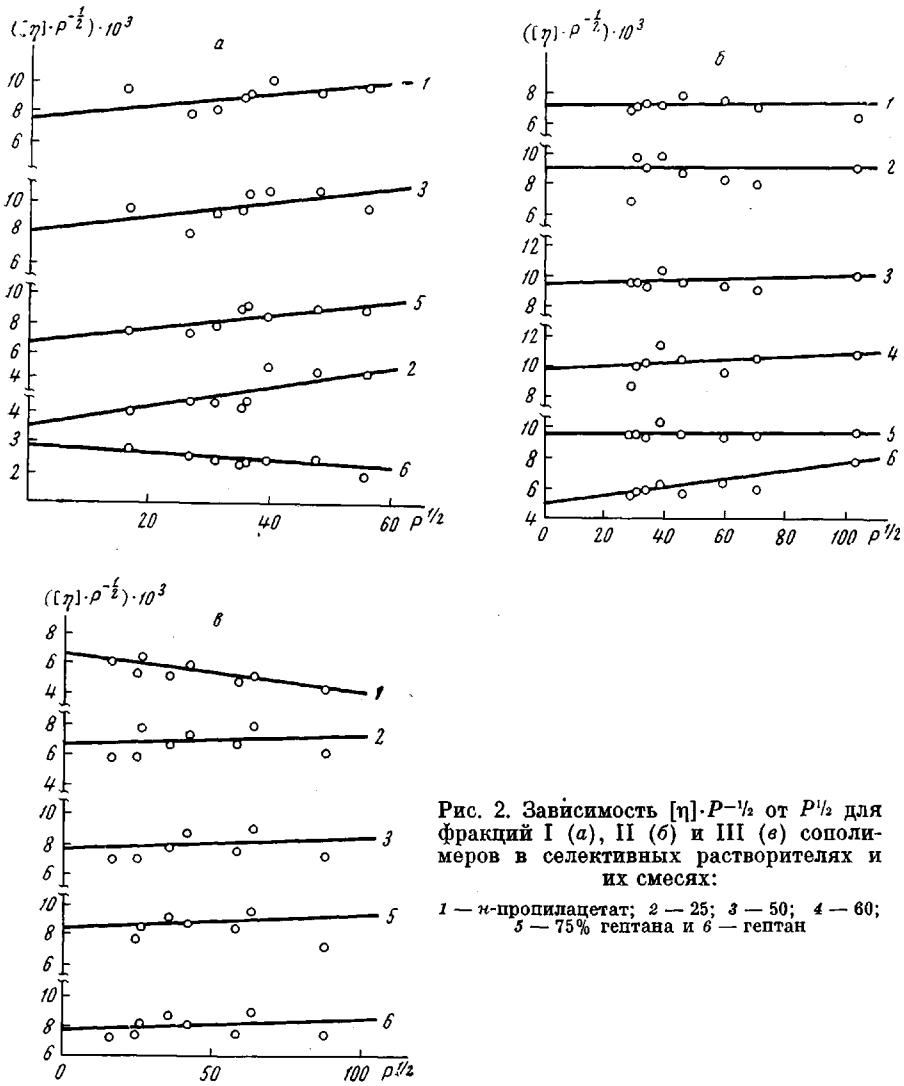


Рис. 2. Зависимость $[\eta] \cdot P^{-1/2}$ от $P^{1/2}$ для фракций I (а), II (б) и III (в) сополимеров в селективных растворителях и их смесях:
1 — n -пропиляцетат; 2 — 25; 3 — 50; 4 — 60;
5 — 75% гептана и 6 — гептан

Несколько иначе обстоит дело с сополимером II; в этом случае кривая $[\eta]$ — состав смешанного растворителя проходит через максимум (рис. 1, б), который соответствует наиболее развернутому состоянию макромолекулы сополимера. Добавление к смеси n -пропиляцетата или гептана снижает $[\eta]$. Это объясняется тем, что в данном сополимере имеется такое соотношение MMA и ЦМА, что «высаживание на себя» любых участков макромолекулы уменьшает размеры клубка, а следовательно, и $[\eta]$ данного сополимера.

Далее была определена величина K_θ , характеризующая размеры макромолекулы в отсутствие объемных эффектов по методу Штокмайера — Фиксмана [8], согласно уравнению

$$\frac{[\eta]}{P^{0.5}} = K_\theta' + 0.51B\Phi P^{0.5} M_0,$$

где P — степень полимеризации, $K_\theta' = K_\theta \cdot M_0^{0.5}$, $\Phi = 2.84 \cdot 10^{21}$ [9], M_0 — средний вес мономерного звена, $B = \bar{v}(1 - 2\kappa_1)/N_A V_1$ (\bar{v} — парциальный удельный объем полимера, V_1 — мольный объем растворителя, N_A — число Авогадро, κ_1 — параметр взаимодействия Флори) (рис. 2).

Кривые K_θ' — состав смешанного растворителя (рис. 3) имеют тот же характер, что и зависимость $[\eta]$ от состава смеси. Однако надо иметь в виду, что экстраполяции к θ -состоянию мы не получаем невозмущенные

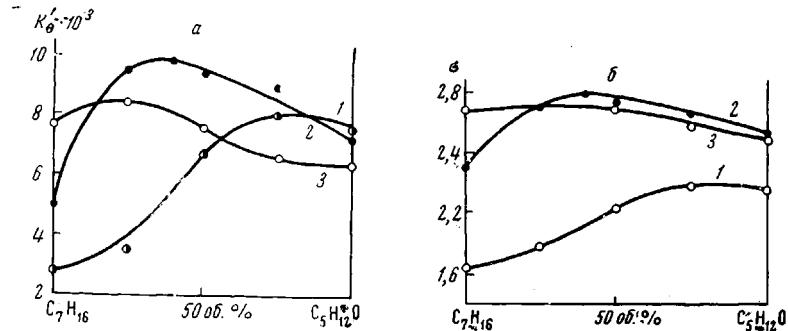


Рис. 3. Зависимость величины K_θ' (а) и σ (б) от состава смеси гептан — n -пропилацетат для сополимеров — I (1); II (2); III (3)

размеры, так как они возмущены внутримолекулярным взаимодействием нерастворимых звеньев в сторону, обратную по сравнению с объемными эффектами, особенно сильно в чистых селективных растворителях. Наиболее характерно в этом отношении поведение сополимера II, для которого почти все используемые растворители являются квази- θ -смесями, тогда как

размеры (K_θ) заметно изменяются, что свидетельствует о возникновении структурной жесткости [10].

Относительную степень развернутости макромолекул в терминах жесткости цепи σ определяли согласно равенству

$$\sigma = \frac{(\bar{h}^2/P)_\theta^{1/2}}{(\bar{h}^2/P)_0^{1/2}}, \text{ где } (\bar{h}^2/P)_\theta^{1/2} = \left(\frac{K_\theta'}{\Phi} \right)^{1/2} M_0^{1/3};$$

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

$$(\bar{h}^2/P)_0^{1/2} = l \sqrt{\frac{1 - \cos \theta}{2(1 + \cos \theta)}} \quad (l \text{ — длина C—C- связь}, \theta \text{ — угол между C—C-связями}).$$

Рис. 4. Зависимость σ сополимеров от их состава в гептане (1) и n -пропилацетате (2)

связи, θ — угол между C—C-связями). На рис. 3 представлены зависимости σ от состава смешанного растворителя, из которого видно, что относительная степень развернутости макромолекул сополимера II растет при добавлении к селективному растворителю второго компонента смеси, что связано с уменьшением структурной жесткости. Таким образом, при изменении состава смеси селективных растворителей такие конформационные характеристики макромолекул, как K_θ и σ , претерпевают значительные изменения, проходя в ряде случаев через максимум. Относительная степень развернутости макромолекул зависит также и от состава сополимера. На рис. 4 показаны изменения этой величины при варьировании состава сополимера в селективных растворителях. Очевидно, что эти изменения неаддитивны и не могут быть объяснены только влиянием взаимного отталкивания разнородных по химической природе звеньев.

В гептане σ не меняется при переходе от ПЦМА к сополимеру I, что связано с образованием компактной структуры при уменьшении содержания растворимых цетильных групп и ухудшении растворителя по отношению к сополимерной молекуле в целом, так как она приближается по химическому строению к ПММА. При большем содержании углеводородных групп они вносят основной вклад в размеры макромолекулы; этим можно объяснить то, что σ сополимера III такая же, как и у ПЦМА [11]. Далее при уменьшении содержания цетильных групп их влияние уменьшается. Относительная степень развернутости все больше и больше зависит от основной цепи макромолекулы, которая в гептане «высаживается на себя».

Иной результат получается в *n*-пропилацетате, где σ растет при переходе от полиметилметакрилата к сополимеру I и II и далее намечается тенденция к спаду. Здесь действуют два фактора: 1) появление цетильных ветвей, занимающих большой объем, что влечет за собой увеличение относительной степени развернутости, и 2) влияние растворителя, снижающего σ (увеличивающего структурную жесткость). Еще сложнее, по-видимому, картина изменения относительной степени развернутости макромолекул сополимера в зависимости от его состава в смешанных растворителях; в этом случае нужно учитывать еще избирательные взаимодействия разнородных звеньев сополимера с обоими компонентами растворителя.

Интересно было провести исследование сополимеров с содержанием цетильных групп выше 50% и ниже 25 мол.%, но, к сожалению, мы не могли этого сделать, так как при более низком содержании цетильных групп сополимер не растворим в гептане, при более высоком — в *n*-пропилацетате.

Из логарифмической зависимости характеристическая вязкость — молекулярный вес были определены константы K , а в уравнении Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = KM^a$. Полученные результаты для всех систем в селективных растворителях и их смесях представлены в табл. 4, из кото-

Таблица 4

Константы уравнения Марка — Куна — Хаувинка для сополимеров в селективных растворителях и их смесях

Растворитель (смесь гептан — <i>n</i> -пропилацетат)	Состав сополимеров					
	<i>a</i>			$K \cdot 10^4$		
	25 : 75	38 : 62	50 : 50	25 : 75	38 : 62	50 : 50
Гептан	0,38	0,65	0,52	8,50	0,69	3,20
75% гептана	0,62	0,55	0,57	8,70	3,80	2,18
50% гептана	0,62	0,50	0,53	2,63	7,24	3,80
25% гептана	0,57	0,50	0,54	3,51	6,30	2,88
<i>n</i> -Пропилацетат	0,62	0,50	0,43	1,71	5,36	9,13

рх видно, что на величины этих констант помимо состава смешанного растворителя оказывает влияние также и состав исследуемого сополимера. То, что для сополимера I величина экспоненты a в гептане даже ниже, чем в θ -растворителе, указывает, что клубок плотно сжат за счет «выпадения на себя» основной цепи, в то время как для сополимера III эта величина близка к 0,5, а для сополимера II выше. Далее, как видно из табл. 4, величина a незначительно изменяется при добавлении второго компонента смеси; качество растворителя заметно не меняется, что еще раз подтверждает предположение о том, что изменение $[\eta]$ растворов сополимеров связано с изменением их конформации и структурной жесткости при вариации состава растворителя.

Таким образом, применение смеси перекрестно-селективных растворителей дает возможность получения структур, у которых «высаждены на

себя» участки цепи одного или другого типа в зависимости от того, какой из селективных растворителей преобладает в смеси, и можно проследить непрерывный переход от одной структуры к другой через стадию наиболее развернутой конформации.

Авторы выражают искреннюю благодарность С. Я. Френкелью за интерес к работе и обсуждение результатов.

Выводы

1. Измерены молекулярные веса методом светорассеяния и характеристические вязкости в селективных растворителях и их смесях фракций трех статистических сополимеров метилметакрилата и *n*-цетилметакрилата, отличающихся содержанием цетильных групп. Определены константы *K* и *a* в уравнении Марка — Куна — Хаувинка для всех исследуемых систем сополимер — смесь селективных растворителей.

2. Определены размеры макромолекул сополимеров в отсутствие объемных эффектов, по методу Штокмайера — Фиксмана; рассчитана относительная степень развернутости сополимерных цепей в селективных растворителях и их смесях.

3. Показано, что при вариации состава смеси селективных растворителей конформационные характеристики молекул сополимера претерпевают значительные изменения, проходя иногда через максимум.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
1 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, А. М. Пырков, С. Я. Френкель, А. А. Лайус, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., 4, 250, 1962
2. J. Gallot, M. Leng, H. Benoit, P. Rempp, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 59, 1093, 1962.
3. D. Froelich, G. Boeckel, H. Benoit, Compt. rend., 259, 4675, 1964.
4. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 62, 821, 1965.
5. A. Dondos, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 62, 1023, 1965.
6. J. Haken, J. Appl. Chem., 13, 168, 1963.
7. Р. Карли, Сб. Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 135.
8. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
9. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, 32, 2464, 1958.
10. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
11. С. Р. Рафиков, Е. А. Бектуров, С. В. Береза, Л. А. Бимендин, Изв. АН КазССР, серия химич., 1967, № 5, 67.

BEHAVIOR OF DILUTED SOLUTIONS OF METHYLMETHACRYLATE AND *n*-CETYLMETHACRYLATE COPOLYMERS IN MIXTURES OF SELECTIVE SOLVENTS

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

Summary

Fractionated copolymers of *n*-cetyl methacrylate and methyl methacrylate with composition 25 : 75, 38 : 62 and 50 : 50 mole.% have been studied by methods of lightscattering and viscosimetry in selective solvents (heptane, *n*-propylacetate). Constants *K* and *a* in Mark — Kuhn — Hauwink's equation have been determined. Molecular dimensions characterized by *K₀* parameter in absence of volume effects have been found by Stockmayer-Fixman's method. Relative chain uncoiling (σ) in terms of chain rigidity has been determined. In mixtures of selective solvents the structures with «self-precipitated» chain segments of one or another type have been observed in dependence on solvent composition. Contiguous transition from one structure to another through the most uncoiled conformation can also be achieved.