

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛУБКОВ

Н. Т. Куралова, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель

Гидродинамические размеры макромолекулярных клубков в растворе определяются взаимодействием звеньев полимерной цепи друг с другом и с растворителем. С ухудшением термодинамического качества растворителя взаимодействие между полимерными звеньями усиливается, что вызывает уменьшение размеров клубков [1].

В этом аспекте следует различать следующие типы полимеров: истинные гомополимеры, сополимеры и гомополимеры с «внутренней дифильностью». К первым относятся лишь те полимеры, у которых не только все боковые радикалы, но и сам хребет имеют одинаковое средство к растворителю; ко второму типу можно отнести любые сополимеры, а к третьему — гомополимеры, боковые радикалы которых имеют существенно отличное средство к растворителю в сравнении с основным хребтом (для сополимеров сказанное справедливо и для различных типов боковых радикалов). Как правило, вероятность проявлений внутренней дифильности возрастает с увеличением сложности боковых групп, но иногда она проявляется и у таких простых полимеров, как, например, поливиниловый спирт [2]. Полимеры второго и третьего типов называют амфи菲尔ными (или гетеро菲尔ными). В растворах гетерополимеров наблюдается тенденция к селективным (избирательным) взаимодействиям тех частей макромолекулы, для которых данный растворитель является плохим.

В общем случае строго установить, какие именно полимерные группы вступают в контакт с повышенным временем жизни, затруднительно.

В связи с этим представлялось целесообразным обратиться к системе сополимеров метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) в смешанном растворителе дихлорэтане (ДХЭ) и диметилформамиде (ДМФ), селективные взаимодействия у которых в основном обусловлены водородными связями между карбоксильными и карбонильными (эфирными) группами.

Число контактов между этими группами зависит от трех переменных [3, 4]. Оно пропорционально содержанию МАК в сополимере и обратно пропорционально количеству введенного в растворитель ДМФ. Кроме того, эффективность каждого контакта растет с увеличением коэффициента полимеризации. В связи с этим мы, как и ранее [4], учитывая инвариантность этих переменных, для описания конкретного состояния системы используем термин «эффективная плотность контактов».

В настоящей работе исследовано влияние эффективной плотности контактов на гидродинамические размеры макромолекулярных клубков, определяемых по характеристической вязкости $[\eta]$, и на степень межцепных взаимодействий, качественно оцениваемую через параметр Хаггинаса (k').

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны заведомо различные сополимеры MMA и MAK и соответствующие им по коэффициентам полимеризации (\bar{P}_η) гомополимеры MMA, характеристики которых представлены в табл. 1.

Образцы сополимеров (СП) получали, как и ранее [4], кислотным гидролизом исходного полиметилметакрилата (ПММА), а применяемые для исследования образцы ПММА — этирификацией соответствующих сополимеров [5] (чтобы исключить влияние деструкции при гидролизе).

ДХЭ перегоняли на колонке и отбирали фракцию с температурой кипения 82,5—83° (~750 мм). ДМФ сушили над гидридом кальция и перегоняли на колонке при 80 мм. Измерения $[\eta]$ проводили вискозиметром Уббелоде. Градиент ско-

ности для чистого растворителя составлял $\sim 500 \text{ сек}^{-1}$. При повышенных температурах использовали специальную головку [6]. Значения $[\eta]$ и k' рассчитывали методом Хеллера [7] из построения графика зависимости:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}(c / \eta_{sp} + c / \ln \eta_r) = \\ & = 1 / [\eta] - (k' - 0,25) \cdot c, \end{aligned}$$

где c — концентрация полимера, η_{sp} и η_r — удельная и относительная вязкости. Постоянство температуры при измерениях обеспечивали с точностью $0,02^\circ$.

Коэффициент полимеризации ПММА оценивали из соотношения [1]:

$$[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,68},$$

где \bar{M}_n — средневязкостный молекулярный вес.

Концентрацию МАК в сополимерах определяли титрованием [4].

Результаты и их обсуждение

Анализ зависимостей $[\eta]$ и k' от состава растворителя (рис. 1) позволяет установить, что для сополимеров $[\eta]_{sp}$ достигает своего предельного значения при некоторой критической концентрации ДМФ в ДХЭ, которая определяется содержанием МАК в сополимере и не зависит от коэффициента полимеризации. Отношение ДМФ (об. %) к МАК (моль. %) для критических условий исчезновения различий между растворами ПММА и сополимера составляет величину 0,6. Величина $[\eta]_{pmma}$ практически не зависит от состава растворителя для всех рассмотренных систем. Разумно предположить, следуя [4], что в растворителе заданного состава $[\eta]_{sp}$ будет определяться средним числом внутренних водородных связей, приходящихся на одну макромолекулу, т. е. произведением МАК (моль. %) на \bar{P}_η . Как следует из анализа зависимости $\Delta\eta / \text{МАК}$ (моль. %) от \bar{P}_η (рис. 2), сделанное предположение справедливо, поскольку величина наклона прямой в двойном логарифмическом масштабе составляет приблизительно единицу.

С учетом сказанного, величину приведенной характеристической вязкости $\Delta[\eta]_{pr} = \Delta[\eta] / \text{МАК} (\%) \cdot \bar{P}_\eta$ в функции отношения ДМФ / МАК (%) можно представить в виде единой обобщенной кривой (рис. 3). $\Delta[\eta]_{pr}$ выражает собой изменение размеров макромолекулярных клубков на единицу содержания МАК и единицу коэффициента полимеризации в растворителе заданного состава. (Конечно, вторая нормировка условна, по-

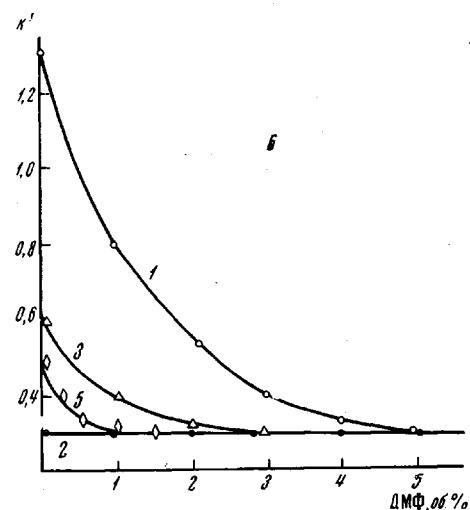
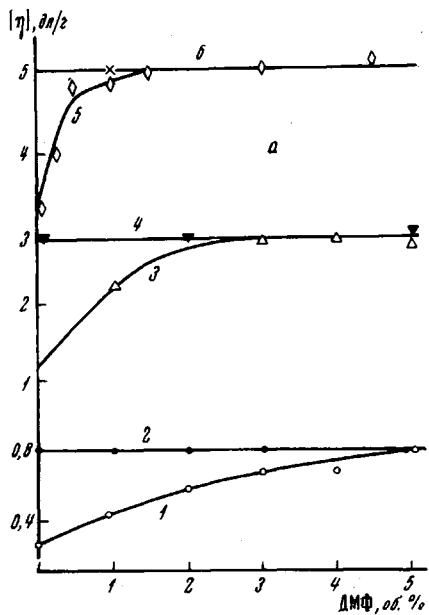


Рис. 1. Зависимости характеристической вязкости (а) и параметра Хаггинаса (б) для сополимеров ММА — МАК и ПММА от состава смешанного растворителя ДМФ в ДХЭ при 25° :

1 — СП-1; 3 — СП-2; 5 — СП-3; 2 — ПММА-1;
4 — ПММА-2; 6 — ПММА-3

приближительно единицу.

скольку рассматриваемые закономерности справедливы лишь для полимерных растворов.) Итак, степень сжатия полимерного клубка, действительно, определяется селективным взаимодействием звеньев полимерной цепи, причем в данном случае взаимодействия обусловлены водородными связями. Количество ДМФ, требуемое для одинакового изменения $\Delta[\eta]$ при

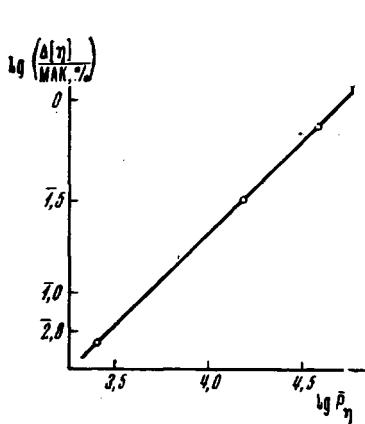


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины $\Delta[\eta]/\text{МАК} (\%)$ от коэффициента полимеризации в чистом ДХЭ при 25°

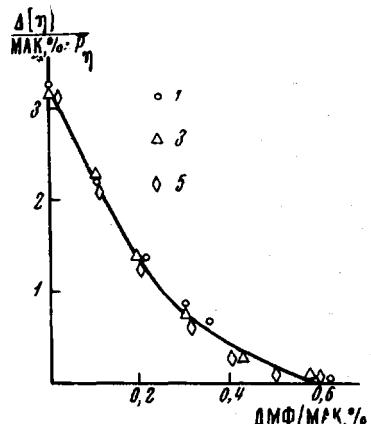


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость приведенной характеристической вязкости от состава смешанного растворителя ДМФ и ДХЭ при 25° в обобщенных координатах. (Обозначения те же, что и на рис. 1.)

у сополимеров разного коэффициента полимеризации, пропорционально содержанию МАК в сополимере. Его введение приводит к разрыву водородных связей между полимерными звеньями. Возможность представить результаты единой обобщенной кривой свидетельствует об единстве механизма изменения гидродинамических размеров клубков. Полученная из зависимостей $[\eta]$ от состава растворителя информация характеризует внутрицепные взаимодействия между звеньями.

Таблица 1
Характеристики образцов

Образец	МАК, мол. %	$P_\eta \cdot 10^{-4}$	Образец	МАК, мол. %	$P_\eta \cdot 10^{-4}$
ПММА-1	—	0,26	СП-1	8,5	0,26
ПММА-2	—	1,63	СП-2	5,1	1,63
ПММА-3	—	3,75	СП-3	2,5	3,75

Анализ зависимостей параметра Хаггинаса от состава растворителя (рис. 1, б), количественно отражающего степень межцепных взаимодействий [8], позволяет установить, что k' достигает величины, соответствующей гомополимеру, при тех же критических условиях, что и $[\eta]_{\text{сп}}$, т. е. когда водородные связи между полимерными звеньями отсутствуют. В присутствии водородных связей k' тем больше, чем выше концентрация МАК в сополимере, хотя надежную количественную связь между этими величинами пока установить не удалось.

Изучение температурных зависимостей $[\eta]$ и k' (табл. 2) позволило установить, что рассматриваемые характеристики остаются неизменными не только для ПММА, но и для изученных сополимеров в интервале от 10 до 70° . Атермичность $[\eta]$ и k' в этом диапазоне может быть объяснена высокой энергией водородных связей, во всех случаях превосходящей энергию теплового движения звеньев цепи.

Отметим попутно, что метод вариации растворителя можно использовать для оценки молекулярного веса сополимеров (при малом содержании близкого по строению второго компонента) по формулам для гомополимера (рис. 1, б).

Таблица 2

Значения $[\eta]$ и k' при различных температурах

Система	Параметр	Температура, °C					
		10	25	35	45	50	70
ПММА-1 ДХЭ	$[\eta]$	—	0,83	0,82	0,82	—	—
	k'	—	0,30	0,31	0,31	—	—
СП-1 ДХЭ	$[\eta]$	—	0,35	0,34	0,34	—	0,36
	k'	—	1,3	1,4	1,3	—	1,2
СП-2 ДХЭ	$[\eta]$	1,19	1,18	1,19	—	1,20	—
	k'	0,61	0,60	0,61	—	0,62	—
СП-2 ДХЭ+3% ДМФ	$[\eta]$	2,80	2,85	2,85	—	2,80	—
	k'	0,31	0,31	0,32	—	0,30	—

Авторы выражают глубокую признательность О. Квадрату и М. Богданецкому (Институт макромолекулярной химии АН ЧССР, Прага) за ценную дискуссию, а один из авторов (Ю. Н. Панов) благодарен за предоставленную возможность проведения работы в ИНХ АН ЧССР.

Выводы

1. Изучены зависимости характеристической вязкости и параметра Хаггинса для трех различных сополимеров метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) от состава смешанного растворителя дихлорэтана (ДХЭ) и диметилформамида (ДМФ).
2. Полученные результаты могут быть представлены единой обобщенной кривой в координатах ($[\eta]_{\text{ПММА}} - [\eta]_{\text{СП}}$) ($\text{МАК}(\%) \cdot \bar{P}_n - \text{ДМФ} / \text{МАК}(\%)$), характеризующей сжатие полимерных клубков с увеличением плотности распределения внутрицепенных водородных связей.
3. Параметр Хаггинса, характеризующий интенсивность межцепных взаимодействий, также пропорционален содержанию МАК в сополимере.
4. Отсутствие температурной зависимости $[\eta]$ и k' , для сополимеров в чистом ДХЭ (до 70°) объясняется, по-видимому, высокой энергией водородных связей по сравнению с энергией тепловых колебаний.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
6 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, гл. 2.
2. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 172, 849, 1967.
3. Ю. Н. Панов, А. Я. Малкин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А9, 2381, 1967.
4. Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А9, 1937, 1967; Ю. Н. Панов, Диссертация, 1967.
5. F. S. Gavis, J. Polymer Sci., 36, 547, 1959.
6. P. W. Allen, Techniques of Polymer characterization, London, Butterworth, 1959, p. 249.
7. W. Hellege, J. Colloid. Sci., 9, 547, 1954.
8. С. Я. Френкель, Диссертация, 1963.