

УДК 678.744:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ СТАТИСТИЧЕСКОГО
СОПОЛИМЕРА МОНОБУТИЛТАКОНАТА И ДИБУТИЛТАКОНАТА
В СЕЛЕКТИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ИХ СМЕСЯХ*Е. А. Бектуров, Л. А. Бижендина, С. В. Береза*

В селективных растворителях, избирательно растворяющих лишь одну составляющую дифильного сополимера, возможно образование вторичных внутримолекулярных структур вследствие явления «частичной растворимости» [1, 2]. Для изучения таких вторичных структур, возникающих в селективных растворителях из-за взаимодействия нерастворимых звеньев, было предложено [3] применять смеси перекрестно-селективных растворителей. В смесях селективных растворителей из-за ослабления или даже полного исчезновения структурной жесткости, обусловленной частичной растворимостью сополимера в чистых селективных растворителях, должно происходить разрушение внутримолекулярной структуры. Было показано [4, 5], что при постепенном переходе от одного селективного растворителя к другому действительно происходит изменение конформаций макромолекул. Можно ожидать, что эти изменения будут тем более ярко выражены, чем больше различаются по природе компоненты сополимера и смешанного растворителя.

В настоящей работе изложены результаты исследования свойств растворов статистического сополимера монобутилтаконата и дигбутилтаконата (МБИ — ДБИ) в селективных растворителях (метанол, *m*-ксилол) и их смесях. Состав сополимера подбирали таким образом, чтобы как мож-

Таблица 1
Характеристики фракций статистического сополимера МБИ и ДБИ
состава 40,1 : 59,9 %

Фракция, №	Состав сополимера МБИ, %	$[\eta]$, ацетон	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$, ацетон	$A_{2w} \cdot 10^4$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$, метанол	$A_{2n} \cdot 10^4$
1	42,1	0,790	—	—	—	—
2	41,2	0,740	—	—	—	—
3	42,0	0,540	—	—	—	—
4	40,1	0,500	—	—	—	—
5	40,0	0,420	695	3,5	—	—
5а	40,0	0,395	—	—	—	—
6	39,9	0,345	310	2,5	197	5,2
7	40,0	0,320	—	—	—	—
8	40,1	0,310	290	2,8	190	4,3
8а	40,1	0,290	217	3,0	—	—
9	40,2	0,280	—	—	—	—
10	40,0	0,250	125	5,0	143	5,8
11	40,1	0,240	—	—	—	—
12	40,0	0,220	90	5,5	—	—
13	40,2	0,170	—	—	—	—
14	40,1	0,140	—	—	—	—

но больше различались по природе селективные растворители. Кроме лиофобных взаимодействий, в данном случае возможно образование водородных связей, которые также могут участвовать в образовании вторичных структур макромолекул.

Экспериментальная часть *

Исходные мономеры — монобутилитафонат (МБИ) и дигубтилитафонат (ДБИ) получали этерификацией итаконовой кислоты [6]. Показатель преломления МБИ n_D^{20} 1,4550, т. кип. 154—156°/10 мм, ДБИ n_D^{20} 1,4430, т. кип. 132—136°/10 мм, что согласуется с литературными данными [6, 7]. Сополимер МБИ — ДБИ был получен методом свободно-радикальной полимеризации в блоке при 60° в присутствии перекиси бензоила в количестве 1% от веса мономерной смеси, состоящей из 22% МБИ и 78% ДБИ. Сополимер фракционировали методом дробного осаждения из раствора полимера в ацетоне петролейным эфиром. Полученные фракции повторно переосаждали из ацетона в бензин. В результате фракционирования было получено 16 фракций. Содержание МБИ во фракциях сополимера определяли потенциометрическим титрованием карбоксильных групп. Для исследования было отобрано 11 фракций с содержанием МБИ, равным $40,1 \pm 0,1\%$. Вязкость фракций измеряли на вискозиметрах типа Уббелоде при 25° в интервале концентраций 1,0—0,2 г/100 мл. Молекулярные веса фракций сополимера определяли методом светорассеяния на фотоэлектрическом нефелометре ФПС-1 в естественном свете при $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ и 25° в ацетоне, инкремент показателя преломления $\Delta n / \Delta c = 0,160$. Кроме того, молекулярные веса ряда фракций были определены осмометрически. Измерения проводили в осмометре Хелфица, модифицированном Роговиным [8], в метаноле с применением мелкопористых мембранных.

Результаты и обсуждение

Результаты измерения характеристической вязкости фракций сополимера в ацетоне, растворяющем обе составляющие сополимера, приведены в табл. 1. По данным вязкости и средневесового молекулярного веса \bar{M}_w построена логарифмическая зависимость (рис. 1), из которой определены

Таблица 2

Характеристическая вязкость фракций статистического сополимера МБИ и ДБИ состава 40,1 : 59,9% в селективных растворителях (метанол, *m*-ксилол) и их смесях

Фракция, №	[η]						
	метанол в смеси, об. %						
	0	10	30	50	65	80	100
4	0,220	--	0,645	0,700	--	0,465	0,320
5	0,170	0,465	--	--	0,395	--	0,265
5а	0,150	0,445	0,485	--	0,415	--	0,245
6	0,155	0,370	0,475	0,460	0,330	0,315	0,225
7	0,135	0,330	0,420	0,430	0,315	0,285	0,200
9	0,125	0,290	0,340	0,370	0,270	0,235	0,180
11	0,115	--	0,310	0,305	0,220	0,190	0,145

К и *a* уравнения Марка — Хаувинка — Куна $[\eta] = KM^a$, равные $5,75 \cdot 10^{-3}$ и 0,32 соответственно. Поскольку ацетон является растворителем обеих составляющих сополимера, можно было ожидать, что в этом растворителе мы будем иметь обычный статистический клубок и нормальные значения экспонента *a* ($0,5 < a < 0,8$). Полученное нами значение экспонента *a* $< 0,5$ может быть обусловлено частичной избирательностью ацетона к звеньям дигубтилитафоната и внутримолекулярным структурированием, возникающим в результате образования водородных связей, которые могут дополнительно сжимать макромолекулу.

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

В качестве пары селективных растворителей использованы метанол и *m*-ксиол. В табл. 2 приведены результаты измерения вязкости фракций сополимера в этих растворителях и их смесях. Как видно из табл. 2, вязкости фракций сополимера в чистых селективных растворителях, как и следовало ожидать, гораздо ниже, чем в ацетоне. При переходе к смесям наблюдается значительное увеличение вязкости, а следовательно, и размывов макромолекул вследствие уменьшения или даже полного исчезновения структурной жесткости, обусловленной взаимом-

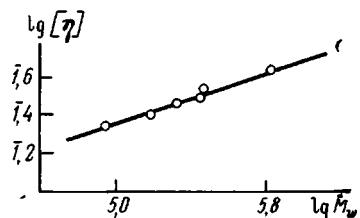


Рис. 1

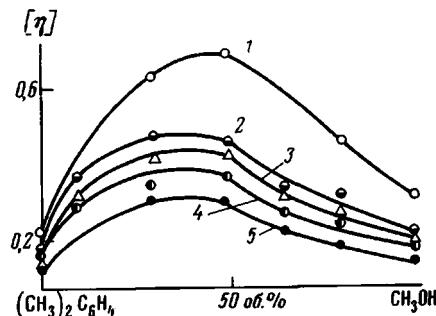


Рис. 2

Рис. 1. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости от средневесового молекулярного веса фракций сополимера МБИ — ДБИ в ацетоне

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости фракций сополимера МБИ — ДБИ от состава смешанного растворителя

Фракции: 1 — 1; 2 — 6; 3 — 7; 4 — 9 и 5 — 11

действием нерастворимых звеньев в чистых селективных растворителях. Зависимость вязкости от состава смешанного растворителя (рис. 2) выражается кривыми, проходящими через отчетливо выраженный максимум, отвечающий наиболее развернутому состоянию макромолекулы. На рис. 3 приведены логарифмические зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса для селективных растворителей и их смесей, из которых вычислены константы K и a уравнения Марка — Хаувинка — Куна (табл. 3). Как видно из табл. 3, константа a во всех случаях ниже 0,5, но

Таблица 3

Молекулярные характеристики статистического сополимера МБИ и ДБИ состава 40,1 : 59,9 % в селективных растворителях (метанол, *m*-ксиол) и их смесях

Метанол в смеси, об.%	a	$K \cdot 10^3$	$K_\theta \cdot 10^4$	σ	k'	$0,51\Phi_0 B \cdot 10^4$
0	0,21	10,4	4,2	2,5	4,1	--0,6
10	0,37	3,24	8,2	3,2	0,8	--0,6
30	0,36	4,46	10,1	3,4	0,4	--0,8
50	0,37	3,98	9,8	3,4	0,2	--0,6
65	0,38	2,57	7,8	3,1	0,4	--0,7
80	0,41	1,62	6,2	2,8	0,6	--0,4
100	0,32	3,54	5,1	2,7	0,9	--0,5
Ацетон	0,32	5,75	8,3	3,2	0,8	--0,6

в смесях значение a несколько выше, чем в чистых селективных растворителях (рис. 4), что может быть связано, во-первых, с улучшением качества растворителя, во-вторых, с исчезновением вторичной структуры, возникающей в макроцепях вследствие частичной растворимости сополимера в чистых избирательных растворителях.

Однако необходимо иметь в виду возможность образования водородных связей во всех исследованных системах полимер — растворитель, воз-

можно, в разных растворителях в различной степени. Возникновение водородных связей может привести к образованию «вулканизационной сотки» [9] и обуславливать структурную жесткость, сохраняющуюся в смесях селективных растворителей, вследствие чего линейные размеры макромолекул могут расти с молекулярным весом медленнее, чем в степени $a = 0,5$. Были сделаны попытки оценки таких конформационных характеристик,

как невозмущенные размеры K_0 и степень развернутости полимерных цепей σ . Невозмущенные размеры могут быть определены из измерений характеристической вязкости при помощи полученных теоретически экстраполяционных методов [10—12]. При этом, однако, надо иметь в виду, что методы определения невозмущенных размеров из измерений вязкости в неидеальных растворителях получены для неструктурирующихся систем, и применение их к структурирующимся системам придает полученным данным

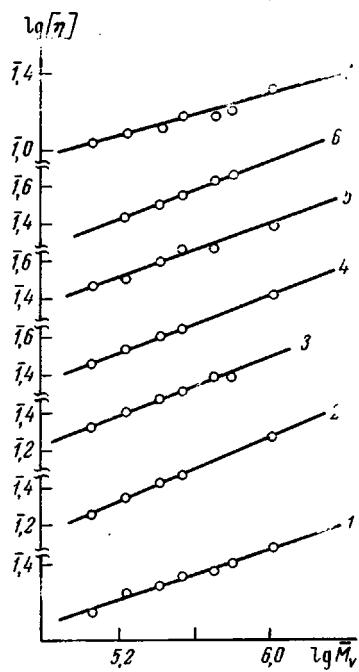


Рис. 3.

Рис. 3. Логарифмическая зависимость вязкости от молекулярного веса фракций сополимера МБИ — ДБИ в селективных растворителях и их смесях:

1 — метанол; 2 — 80; 3 — 65; 4 — 50; 5 — 30; 6 — 10% метанола и 7 — *м*-ксилол

Рис. 4. Зависимость экспонента a уравнения Марка — Хаувинка — Куна от состава смешанного растворителя

скорее оценочный характер [13], что, тем менее, дает возможность достаточно уверенно говорить о характере изменения этой величины с изменением состава растворителя.

На рис. 5 приведены зависимости величин $[\eta] / M^{0.5}$ от $M^{0.5}$, экстраполяция которых согласно уравнению Штокмайера — Фиксмана [10] дает величину K_0 , пропорциональную невозмущенным размерам макромолекулы*. Относительную степень развернутости макромолекул в терминах жесткости цепи σ (табл. 3) определяли по формуле $\sigma = (\bar{h}^2)_0^{1/2} / (\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$, где $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ — величина, характеризующая размер макромолекулы, рассчитанный для модели свободного вращения. Величину $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$ определяли из $K_0 = \Phi_0 (\bar{h}^2)_\theta^{1/2} / M^{3/2}$, где Φ_0 — константа Флори, равная $2.84 \cdot 10^{21}$.

Зависимость величин K_0 и σ от состава смешанного растворителя (рис. 6) имеет тот же характер, что и зависимость вязкости (рис. 1), и указывает на явное изменение конформации макромолекулы при вариации состава растворителя. Для исследованного сополимера наблюдается отри-

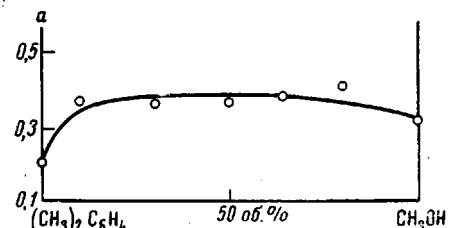


Рис. 4.

* При экстраполяции к θ -состоянию (для исключения влияния объемных эффектов на размеры макромолекул) мы не получаем истинные невозмущенные размеры, так как они возмущены структурированием, особенно сильно в чистых селективных растворителях.

цательный наклон зависимостей $[\eta] / M^{0.5} - M^{0.5}$ (рис. 5), что при условии положительных значений второго вириального коэффициента A_2 в изученных системах (табл. 1) достаточно однозначно свидетельствует об образовании вторичных структур в молекулярных цепях сополимера и об отсутствии отрицательных объемных эффектов.

На структурирование макромолекул сополимера в селективных растворителях указывают и значения константы Хаггинса k' . В то время как в смесях наблюдаются нормальные значения этой величины (табл. 3), в чистых селективных растворителях, особенно в *m*-ксилоле, значения k' аномально велики, что, очевидно, связано со структурированием полимерных цепей в этих растворителях.

Таким образом, характер зависимости вязкости, величин K_θ и σ от состава смешанного растворителя указывает на

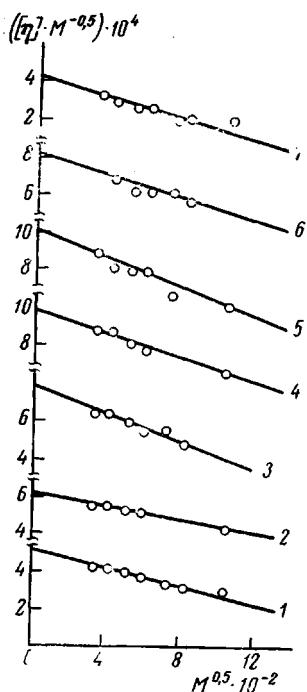


Рис. 5

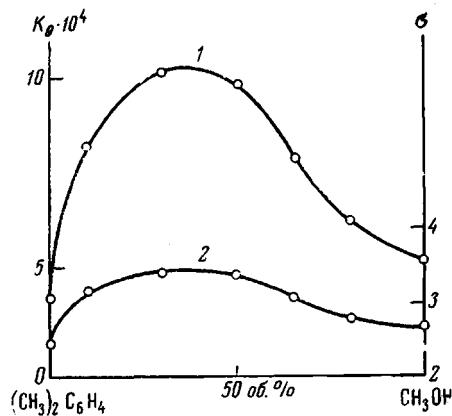


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость величин $[\eta] / M^{0.5}$ от $M^{0.5}$ для фракций сополимера МБИ – ДБИ в селективных растворителях и их смесях:

1 — метанол; 2 — 80%; 3 — 65%; 4 — 50%; 5 — 30%; 6 — 70% метанола; 7 — *m*-ксилол

Рис. 6. Зависимость величин K_θ (1) и степени развернутости макромолекул σ (2) сополимера МБИ – ДБИ от состава смешанного растворителя

изменение конформации макромолекул при вариации состава растворителя. Конформация макромолекул является результирующей между тенденцией к расширению за счет отталкивания разнородных звеньев сополимера [14] и неизбирательной сольватации звеньев обоих типов в смешанном растворителе и к сжатию за счет возникновения структурной жесткости вследствие частичной растворимости макромолекул в чистых селективных растворителях и образования водородных связей, дополнительно сжимающих макромолекулу.

Выводы

1. Измерены характеристические вязкости и средневесовые молекулярные веса фракций статистического сополимера монобутилитацоната и дигидрооксифенилитацоната состава 40,1 : 59,9% в селективных растворителях (метанол, *m*-ксилол) и их смесях и показано, что зависимость вязкости от состава растворителя выражается кривыми, проходящими через отчетливо выраженный максимум.

2. Рассчитаны константы K и a уравнения Марка — Хаувинка — Куна. Показано, что в смесях a несколько больше, чем в чистых селективных растворителях, что связано с исчезновением структурной жесткости при добавлении к селективному растворителю второго компонента смеси. Значение экспонента $a < 0,5$ в смесях, по-видимому, связано с сохранением структурной жесткости, обусловленной образованием водородных связей.

3. Определены величины K_0 и σ , характеризующие конформации макромолекул. Характер зависимости этих величин от состава растворителя указывает на существенные изменения конформации макромолекул при вариации состава растворителя.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
9 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бресслер, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, А. А. Лайус, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., 4, 250, 1962.
2. С. Я. Френкель, Диссертация, 1962.
3. Е. А. Бектуров, С. В. Бerezа, Р. Е. Легкунец, Л. А. Бимендина, Изв. АН КазССР, серия химич., 1968, № 6, 78.
4. С. В. Бerezа, Е. А. Бектуров, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., A11, 1681, 1969.
5. Е. А. Бектуров, Р. Е. Легкунец, Высокомолек. соед., A12, 626, 1970.
6. Beilsteins Handbuch., 2, 308, 1929.
7. М. А. Аскarov, Л. Н. Семенова, Узб. химич. ж., 1967, № 6, 42.
8. З. А. Роговин, И. С. Гильман, Высокомолек. соед., 1, 619, 1959.
9. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.
10. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
11. H. Inagaki, A. Suzuki, M. Kurata, J. Polymer Sci., C15, 409, 1966.
12. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortsch. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.
13. Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, М. С. Шиканова, Высокомолек. соед., A10, 1530, 1968.
14. J. Kotaka, J. Hurakani, H. Inagaki, J. Phys. Chem., 72, 829, 1968.

SOLUTION BEHAVIOR OF RANDOM COPOLYMER OF MONOBUTYLITACONATE ANE DIBUTYLITACONATE IN SELECTIVE SOLVENTS AND THEIR MIXTURES

E. A. Bekturov, L. A. Bimendina, S. V. Bereza

Summary

Weight average molecular weights and intrinsic viscosities of fractions of random mono- and dibutylitaconate copolymer 40.4 : 59.9) have been studied in acetone dissolving the both component of the copolymer and in the selective solvents and their mixtures. The viscosity passes through distinct maximum with variation of the composition of the mixed solvent. K and a parameters in Mark — Hauwink — Kuhn equation are found. In all cases $a < 0,5$ but its value is higher in the mixtures than in the pure selective solvents due to lowering of structural rigidity in the latter cases. Nonperturbed dimensions K_0 and degree of uncoiling σ have been found. Variation of the mixed solvent affects conformation of the macromolecule.
