

УДК 541.64:678.744

**СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ
СОПОЛИМЕРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СЕЛЕКТИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
И ИХ СМЕСЯХ**

E. A. Бектүров, Р. Е. Легкунец

Бреслером и Френкелем с сотр. [1] было показано, что в селективных растворителях происходит образование вторичных внутримолекулярных структур в растворах блок-сополимера изопрена и стирола вследствие явления «частичной» растворимости [2]. Нами [3] было предложено для изучения таких вторичных структур применять смеси перекрестно-селективных растворителей, которые должны быть лучшими растворителями для молекул сополимеров, поскольку в процессе растворения участвуют оба компонента сополимеров. Были изучены [4] растворы статистического сополимера метилметакрилата (ММА) и цетилметакрилата в гептане и *n*-пропилацетате, которые являются селективными растворителями, и их смесях. Показано, что при постепенном переходе от одного селективного растворителя к другому происходит заметное изменение вязкости и невозмущенных размеров полимерной цепи, проходящих через максимум.

Эти эффекты, по-видимому, должны быть тем более ярко выражены, чем больше различаются по природе компоненты сополимера и смешанного растворителя.

В настоящей работе изложены результаты изучения свойств растворов статистического сополимера метакриловой кислоты (МАК) и MMA в селективных растворителях — метаноле, ацетоне и их смесях. Кроме усиления лиофобных взаимодействий здесь возможно еще и образование водородных связей, которые также могут участвовать в образовании вторичных внутримолекулярных структур макромолекул [2, 5].

Экспериментальная часть *

Мономеры, очищенные по методикам, описанным в [6], имели следующие характеристики: МАК — т. кип. 58°/10 мм, n_D^{20} 1,4314; MMA — т. кип. 20°/35 мм, n_D^{20} 1,4160. Сополимеризацию проводили в 20%-ном растворе в бензole при 80°. В качестве катализатора применяли динитрил азоизомасляной кислоты в количестве 0,03% от веса мономерной смеси, состоявшей из 17% МАК и 83% MMA. Степень конверсии оценивали по весу выпавшего в осадок сополимера, которая оказалась равной 24%. Полученный сополимер растворяли в метаноле и переосаждали водой, после чего высушивали, затем вновь растворяли в ацетоне и осаждали в петролейный эфир.

Фракционирование сополимера (9 фракций) проводили дробным осаждением из его раствора в диоксане смесью диоксан — бензин в соотношении 1:2, подобно описанному в [7]. Полученные фракции вновь растворяли в диоксане, затем переосаждали водой и высушивали. Содержание кислотных групп в сополимере определяли потенциометрическим титрованием на приборе ЛПУ-01. Концентрация МАК в восьми фрак-

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

циях сополимера составляла $34,3 \pm 0,5\%$. Молекулярные веса фракций определяли вискозиметрически в диметилформамиде (ДМФА) с добавкой 0,5 н. КI по формуле $[\eta] = 9,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,53}$, постоянные которой были получены интерполяцией по данным Мягченкова и др. [7]. Измерение вязкости фракций проводили в вискозиметре Уббелоде при 25° в интервале концентраций 0,6—0,2 г/100 мл. Во всех случаях зависимость приведенной вязкости от концентрации линейна. Используемые в работе растворители тщательно обезвоживали и очищали по известным методикам [8].

Результаты и их обсуждение

Результаты измерения вязкости и молекулярного веса приведены в табл. 1.

Характеристическую вязкость фракций сополимера измеряли в селективных растворителях (метанол и ацетон) и их смесях. В метаноле (аце-

Таблица 1

Характеристики фракций статистического сополимера МАК и ММА, содержащего 34,3% МАК

Фракция, %	МАК в сополимере, %	$[\eta]$ ДМФА	$M_v \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$, ацетон	$[\eta]$, метанол
1	34,8	1,90	1790	—	1,60
2	34,8	1,60	1290	0,61	1,46
3	32,9	1,30	870	0,59	1,38
4	33,8	1,20	750	0,67	0,85
5	34,8	1,10	640	0,58	0,83
6	33,8	1,00	534	0,60	0,73
7	33,8	0,90	440	0,63	0,70
8	32,9	0,82	360	0,67	0,67

Таблица 2

Молекулярные характеристики статистического сополимера МАК — ММА, содержащего 34,3% МАК в селективных растворителях (метанол — ацетон) и их смесях

Количество ацетона в смеси, %	$K \cdot 10^{-2}$	a	$K^1_{ср}$	$K_0 \cdot 10^4$	σ
0	0,026	0,62	0,30	9,6	2,21
20	0,14	0,47	0,50	18,9	2,76
30	1,01	0,38	0,30	24,0	2,99
50	0,76	0,40	0,47	26,0	3,07
55	0,61	0,42	0,40	25,5	3,05
60	0,63	0,42	0,35	25,0	3,04
70	3,73	0,29	0,28	28,0	3,15
80	5,77	0,25	0,48	25,0	3,04
90	5,79	0,24	0,44	22,8	2,94
100	21,20	0,08	1,20	10,9	2,29

тоне) происходит избирательная сольватация звеньев МАК (ММА), благодаря которой макромолекула и удерживается в растворе.

Зависимость характеристической вязкости от состава смешанного растворителя выражается кривыми, проходящими через ярко выраженный максимум, отвечающий наиболее развернутому состоянию макромолекулы (рис. 1). Вязкость в максимуме превышает ее значения в чистых селективных растворителях более чем в 2 раза. Движение от максимума к любому селективному растворителю вызывает снижение вязкости, вследствие «выпадения на себя» звеньев того или иного сорта. Очевидно, такой ход зависимости вязкости от состава смеси обусловлен исчезновением структурной жесткости [9], возникающей вследствие «частичной растворимости» [2] сополимера в чистых селективных растворителях.

На рис. 2 приведены логарифмические зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса, на основании которых вычислены константы K и a уравнения Марка — Куна — Хаувинка: $[\eta] = KM^a$, приведенные в табл. 2.

Как видно, характеристическая вязкость в ацетоне практически не зависит от молекулярного веса (показатель степени уравнения Марка — Куна — Хаувинка $a = 0,08$).

Известно, что для сплошных частиц значения a ,

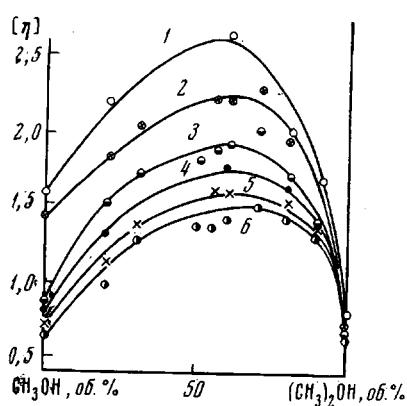


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости фракций сополимера MAK — MMA от состава смешанного растворителя

Фракции: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 5;
5 — 6; 6 — 8

связей может привести к образованию внутрицепной «вулканизационной сетки», т. е. «замороженным» клубковым конформациям [12] и, возможно, к дополнительному свертыванию цепей, при котором линейные размеры будут расти с молекулярным весом медленнее, чем в степени $a = 0,5$. При этом надо иметь в виду возможность проявления некоторой кооперативности в образовании внутрицепных водородных связей [12, 13].

Представляется правильным рассматривать макромолекулярные клубки в ацетоне как сильно сплитые водородными связями, так как в нем карбоксильные группы оказываются в выгодном для образования Н-связей малополярном окружении. Таким образом, можно предположить, что наиболее подходящей моделью макроцепей является сильно сплитый водородными связями квазисплошной клубок, степень внутренней сольватации которого не зависит от молекулярного веса или даже убывает с его ростом.

Из табл. 2 и рис. 5 (кривая 1) видно, что увеличение доли ацетона в смеси ведет к уменьшению константы a от 0,6 до 0,08. Для растворов белков при денатурации изменение показателя степени a от 0—0,1 до 0,5—0,7 указывает на структурный переход глобула — клубок [2]. В исследованной нами системе, по всей вероятности, осуществляется постепенный переход от набухшего, слабо «сплитого» клубка в метаноле к квазиглобуле в ацетоне. Далее была предпринята попытка определения таких конформационных характеристик, как невозмущенные размеры и степень развернутости макромолекул. Невозмущенные размеры могут быть определены из измерений характеристической вязкости при использовании полученных теоретически [14—16] экстраполяционных методов. При этом, однако, как и в работе [17] надо иметь в виду, что методы определения невозмущенных размеров из измерений характеристической вязкости в неидеальных растворителях получены для неструктурирующихся систем, и их применение к структурирующимся системам придает полученным данным скорее оценочный характер. Не придавая большого зна-

чения абсолютным величинам невозмущенных размеров, можно тем не менее достаточно уверенно судить о характере изменения этой величины с вариацией состава смешанного растворителя. Вследствие довольно высокого молекулярного веса фракций, мы остановились на полуэмпирическом методе, предложенном Берри [18] для более широкого интервала моле-

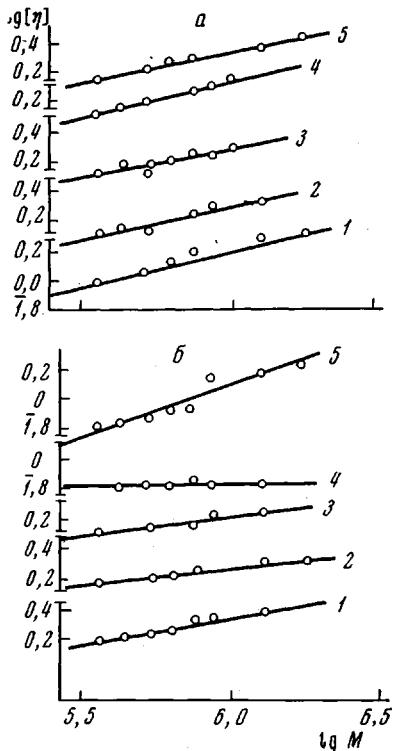


Рис. 2. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса фракций сополимера МАК — MMA в селективных растворителях и их смесях:
а: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 50; 4 — 55; 5 — 60% ацетона; б: 1 — 70; 2 — 80; 3 — 90; 4 — 100% ацетона; 5 — метанол

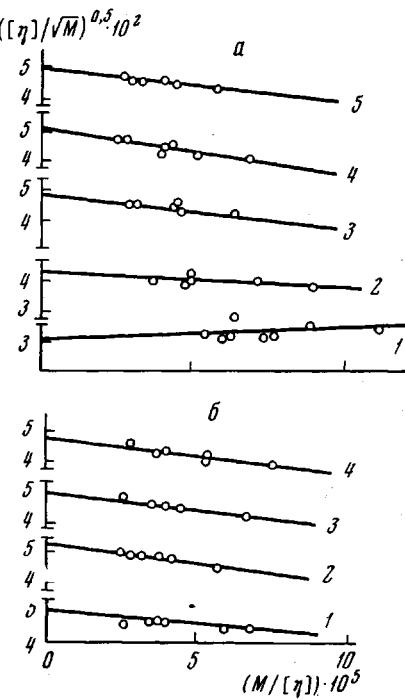


Рис. 3. Зависимость $([\eta]/\sqrt{M})^{0.5}$ от $M/[\eta]$ для фракций сополимера МАК — MMA в селективных растворителях и их смесях:
а: 1 — метанол; 2 — 20%; 3 — 30%; 4 — 50%;
5 — 55% ацетона; б: 1 — 60%; 2 — 70%; 3 — 80%; 4 — 90% ацетона

кулярных весов и параметра набухания α и выражающимся в виде формулы:

$$\left(\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} \right)^{0.5} = K_{\theta}^{0.5} \left\{ 1 + 0.42 \Phi_0' B \left(\frac{M}{[\eta]} \right) \right\},$$

где $\Phi_0' = 39.4 \cdot 10^{21}$ дж/г. Построение зависимости $([\eta]/\sqrt{M})^{0.5}$ от $M/[\eta]$ дает значение $K_{\theta}^{0.5}$ (рис. 3). Зависимость величины K_{θ} , пропорциональной невозмущенным размерам*, от состава смешанного растворителя приведена на рис. 4; как видно, она имеет тот же характер, что и кривые зависимости характеристической вязкости от состава растворителя (рис. 1).

Относительную степень развернутости макромолекул в терминах жесткости цепи (табл. 2) определяли по формуле $\sigma = (\bar{h}^2)_\theta^{1/2} / (\bar{h}^2)_0^{1/2}$, где

* При экстраполяции к θ -состоянию (снятие влияния объемных эффектов) мы не получаем невозмущенные размеры, так как они возмущены внутримолекулярным взаимодействием нерастворимых звеньев, особенно сильно в чистых селективных растворителях.

$(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ — величина, характеризующая размер молекулы, рассчитанный

$$\text{для модели свободного вращения из соотношения } (\bar{h}^2)_0^{1/2} = l \sqrt{2P \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}}$$

(l — длина С—С-связи, θ — угол между связями, P — степень полимеризации). Из рис. 4 видно, что σ заметно возрастает при добавлении к любому из селективных растворителей второго компонента смеси.

Величина B , определяющая взаимодействия дальнего порядка, может быть также определена из наклона зависимости $([\eta] / \sqrt{M})^{0.5} - M / [\eta]$. Она

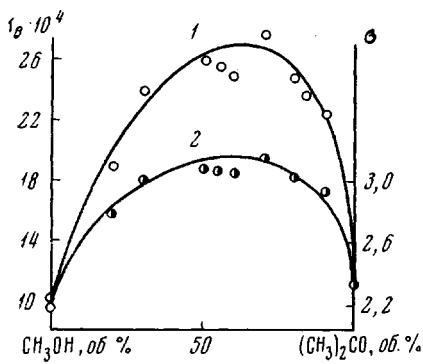


Рис. 4. Зависимость величины K_θ (1) и степени развернутости макромолекул σ (2) сополимера МАК — ММА от состава смешанного растворителя

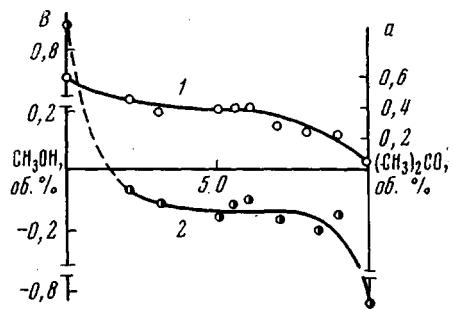


Рис. 5. Зависимость показателя степени a уравнения Марка — Куна — Хаувинка (1) и величины B (2) от состава смешанного растворителя

изменяется (рис. 5) при переходе от метанола к ацетону от положительных значений до отрицательных, указывая на наличие отрицательных объемных эффектов, которые могут, в конечном итоге, привести к возникновению вторичных внутримолекулярных структур. Отрицательные объемные эффекты наблюдали Поддубный с сотр. [19, 20] для диметилдифенилсилоxсановых сополимеров в ряде растворителей, однако невозмущенные размеры, полученные методом Штокмайера — Фиксмана [14], не различаются существенно для систем сополимер — растворитель с отрицательными объемными эффектами и без них.

Для исследованного нами сополимера изменение величин K_θ и σ с составом смеси отлично от a и указывает на то, что изменение невозмущенных размеров и степени развернутости макромолекул нельзя объяснить лишь изменением качества растворителя. Возрастание K_θ и σ при добавлении к селективному растворителю второго компонента смеси связано главным образом с исчезновением вторичной структуры, возникающей вследствие внутримолекулярного взаимодействия нерастворимых звеньев в селективных растворителях.

Таким образом, при вариации состава смешанного растворителя заметно изменяется конформация макромолекул в растворе, которая является компромиссной между тенденцией к расширению за счет внутримолекулярного отталкивания разнородных звеньев сополимера [21] и неизбирательной сольватации звеньев обоих типов в смешанном растворителе, и приводит к сжатию за счет возникновения структурной жесткости вследствие частичной растворимости макромолекул в чистых селективных растворителях и образования водородных связей, создающих вулканизационную сетку, не разрушающую тепловым движением звеньев. Применение перекрестно-селективных растворителей и их смесей дает возможность получения в результате взаимодействия нерастворимых звеньев таких внутримолекулярных структур, у которых «высажены» на себя участки

цепи одного либо другого типа в зависимости от того, какой из селективных растворителей преобладает в смеси. Можно проследить непрерывный переход от вторичной структуры одного типа («слабо спицый» внутренними водородными связями клубок в метаноле) к структуре другого типа (сильно «вулканизованная», квазисплошная частица в ацетоне) через стадию наиболее развернутой конформации из-за неизбирательной сольватации обоих типов звеньев в смесях.

Авторы выражают искреннюю благодарность С. Я. Френкелью за ценные предложения при обсуждении результатов.

Выводы

1. Измерены характеристические вязкости фракций статистического сополимера, содержащего $34,3 \pm 0,5\%$ метакриловой кислоты (МАК) и $63,7 \pm 0,5\%$ метилметакрилата (ММА) в селективных растворителях (метанол, ацетон) и их смесях, и показано, что зависимость вязкости от состава смешанного растворителя описывается кривыми, проходящими через ярко выраженный максимум.

2. Рассчитаны константы K и a уравнения Марка — Куна — Хаувинка. При переходе от метанола к ацетону значения a изменяются от 0,6 до 0,08, что указывает на различие конформаций макромолекул в селективных растворителях. Значения a в ацетоне, близкие к нулю, по-видимому, можно объяснить тем, что молекулы сополимера имеют конформации сильно «спицтого», квазисплошного клубка, степень внутренней сольватации которого не зависит от молекулярного веса. В метаноле макромолекулы представляют собой частично «замороженные» водородными связями клубки.

3. Сделана попытка определения невозмущенных размеров (K_0) и степени развернутости макромолекул (σ) из измерений вязкости в неидеальных растворителях. В то время как значения K_0 и σ в селективных растворителях почти одинаковы, в смесях происходит значительное их увеличение.

4. Варьируя состав смешанного растворителя, можно проследить непрерывный переход от вторичной структуры одного типа к структуре другого типа через стадию наиболее развернутой конформации из-за неизбирательной сольватации обоих типов звеньев в смесях.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
17 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, 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. Береза, Р. Е. Легкунец, Л. А. Бимендин, Изв. АН КазССР, серия химич., 1968, № 6, 78.
4. С. В. Береза, Е. А. Бектуров, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., A11, 1681, 1969.
5. С. Я. Френкель, Magyar Tudomanyos Akademia Kemiai Tudomanyok Osztalauanak Közlemenyes, 14, 63, 1960.
6. А. П. Григорьев, Практикум по технологии полимеризационных пластических масс, изд-во «Высшая школа», 1964.
7. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, Н. И. Доминова, Высокомолек. соед., 6, 1612, 1964.
8. А. Вайсбергер, Э. Прокшаузер, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
9. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
10. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 731, 1960.
11. В. П. Кушнер, С. Я. Френкель, Биохимия, 27, 1111, 1962.
12. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.
13. Ю. Н. Панов, С. А. Агранова, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 30, 269, 1968.
14. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.

15. H. Inagaki, H. Suzuki, M. Kurata, J. Polymer Sci., C15, 409, 1966.
16. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortsch. Hochpolym. Forsch., 3, 196, 1963.
17. Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, М. С. Шиканова, Высокомолек. соед., A10, 1530, 1968.
18. G. C. Vegg, J. Chem. Phys., 46, 1338, 1967.
19. Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташова, М. А. Еремина, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A9, 2709, 1967.
20. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташова, Докл. АН СССР, 166, 1132, 1966.
21. T. Kotaka, J. Hirakami, H. Inagaki, J. Phys. Chem., 72, 829, 1968.

SPECIFIC INTERACTIONS IN SOLUTIONS OF METHACRYLIC
ACID-METHYLMETHACRYLATE COPOLYMER IN SELECTIVE
SOLVENTS AND THEIR MIXTURES

E. A. Bekturov, R. E. Legkunets

Summary

Intrinsic viscosities of fractions of random methacrylic acid-methylmethacrylate copolymer (34.3% of MMA) in selective solvents as well as unperturbed dimensions (K_0) and degree of uncoiling are varied passing through distinct maximum. K and α constants in Mark — Kuhn — Hauwink equation are varied from 0.6 to 0.08 at transition from methanol to acetone. Low value of α in acetone shows that the macromolecules have conformation of «crosslinked» quasicompact coil with solvation not depending on the molecular weight. In methanol the coils are partly «frozen» with hydrogen bonds. By variation of composition of the mixed solvent transfer from one to the other structure through the uncoiled conformation can be followed.
