

УДК 541.49:678.744:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
В РАСТВОРАХ

*А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков, Н. М. Лубман,  
Л. И. Мекеницкая, О. В. Орлова, А. А. Пасынская,  
Э. А. Разумовская, Л. М. Шульпина*

В работах [1–3] было показано, что в некоторых растворителях при смешении растворов синдиотактического и изотактического полиметилметакрилата (ПММА) образуются стереокомплексы, представляющие собой компактные группировки из макромолекул разной тактичности. Свойства таких комплексов смешения в данном растворителе зависят от относительного содержания синдио- и изотактической форм полимера, а также от температуры.

В работе [4] было установлено, что подобные стереокомплексы возникают также непосредственно в процессе полимеризации метилметакрилата (ММА), осуществляемой в присутствии изотактического ПММА. В зависимости от условий полимеризации получались комплексы ПММА с заданным соотношением синдио- и изотактических звеньев.

В этой статье приводятся основные результаты экспериментального исследования структуры комплексов смешения и комплексов полимеризации, а также синдио- и изотактического стереоизомеров ПММА, использованных для получения этих комплексов.

## Экспериментальная часть

Исследование проводили в разбавленных растворах методами светорассеяния, двойного лучепреломления в потоке и вискозиметрии.

Изотактический ПММА получали методом анионной полимеризации в толуоле в присутствии бутиллития при температуре  $-78^\circ$  [5, 6]. Синдиотактический полимер получали  $\gamma$ -облучением при  $-20^\circ$ . Комплексы ПММА различного соотношения получали путем радикально-инициируемой полимеризации MMA при  $40^\circ$  в присутствии изотактического ПММА, полученного указанным выше методом. При этом в качестве растворителя использовали диметилформамид. Характеристика полимеров приведена в табл. 1

Молекулярные веса ( $\bar{M}_w$ ), размеры макромолекул и комплексов ПММА ( $\bar{R}_z^2$ ) $^{1/2}$ , а также вторые вириальные коэффициенты ( $A_2$ ) определяли в диметилформамиде (ДМФА) методом светорассеяния при длине волны  $\lambda = 436 \text{ мкм}$ . Измерения интенсивности рассеяния света проводили на приборе ФПС-1 при  $25, 30$  и  $70^\circ$  в интервале углов рассеяния  $30$ – $150^\circ$ . В расчетах использовали метод двойной экстраполяции [7].

Для определения оптической анизотропии стереоизомеров ПММА и комплексов измеряли двойное лучепреломление ( $\Delta n$ ) в потоке при различных градиентах скорости ( $g$ ) с помощью динамооптиметра, описанного в [8]. Измерения проводили при  $30$  и  $70^\circ$ . По экспериментальным данным  $\Delta n = f_1(g)$  и  $\eta = f_2(g)$  вычисляли приведенную величину анизотропии  $[\Delta n/g(\eta - \eta_0)]_{g=0}$ , которая, в соответствии с теорией Петерлина [9], оказалась для всех объектов исследования практически не зависящей от концентрации растворов. Для растворов комплексов смешения приведенная анизотропия оказалась, кроме того, не зависящей от начальной концентрации, при которой производилось смешение. С целью исключения эффекта формы в качестве растворителя использовали толуол, коэффициент преломления которого близок к коэффициенту преломления исследовавшихся полимеров. Определение динамической вязкости ( $\eta$  и  $\eta_0$ ) выполняли с помощью вискозиметра Уббелоде — Гольде.

При измерениях светорассеяния и двойного лучепреломления все растворы предварительно нагревали до температуры 50–70°, фильтровали или центрифугировали. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли в диметилформамиде и толуоле с экстраполяцией данных к нулевому значению градиента скорости ( $g \rightarrow 0$ ).

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов

Наименование образца	Тактичность по данным ИК-спектроскопии. Значение параметра $I^*$	Температура стеклования, °С	Содержание триад по данным ЯМР **, %		
			<i>i</i>	<i>h</i>	<i>s</i>
ПММА изотактический	45	57	69	21	10
ПММА синдиотактический	125	131	0	23	77
Комплекс полимеризации синдио : изо = 2 : 1	89	132	25	26	49

\* См. [43]. \*\* Спектры ЯМР были сняты и интерпретированы сотрудниками НИИПМ О. А. Мочаловой и И. Я. Слонимом.

Таблица 2

Характеристика ПММА и его стереокомплексов методами светорассеяния, двойного лучепреломления в потоке и вискозиметрии

Наименование образца	Температура, °С	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$(\bar{R}_z^2)^{1/2} \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup>	$A_1 \cdot 10^4$ , см <sup>3</sup> /с <sup>2</sup>	Приведенная анизотропия $[\eta] \cdot 10^{10}$ , см·сек <sup>2</sup> /г	Сегментная анизотропия $(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$ , см <sup>3</sup>	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /г	
							в ДМФА	в толуоле
ПММА синдиотактический	25	0,035	—	—	+1,28 *	+16 *	0,07	0,10
ПММА изотактический	25	2,7	108	2,7	-34 *	-425 *	1,90	1,80*
	70	1,8	108	4,7	—	—	2,25	—
Комплекс полимеризации	30	8,8	202	1,9	—	—	1,65	—
синдио : изо = 1 : 2	70	8,5	220	3,3	—	—	1,65	—
синдио : изо = 1 : 1	30	14	152	0,26	—	—	1,66	—
	70	16	243	1,1	—	—	1,48	—
синдио : изо = 2 : 1	30	39	192	0,19	-900	-12 000	0,45	0,85
	70	6,4	220	2,2	—	—	0,83	—
Комплекс смешения	30	39	238	0,19	-1370	-17 000	—	0,60
синдио : изо = 2 : 1	70	5,1	213	3,5	-816	-8 000	—	—

\* Измерено при 30°.

Образец синдиотактического ПММА имел сравнительно низкий молекулярный вес (табл. 2) и поэтому более подробно методом светорассеяния не был исследован. Динамооптические свойства этого образца (приведенная и сегментная анизотропия) соответствуют опубликованным данным [10].

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 2, средневесовой молекулярный вес  $\bar{M}_w$  изотактического ПММА и комплексов синдио : изо = 2 : 1 оказался при температуре 70° значительно меньше, чем при 25–30°, хотя, как известно, эта величина не должна зависеть от температуры. Такое изменение молекулярного веса можно объяснить частичным разрушением комплексов.

Значения  $\bar{M}_w$ , а также значения  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  надо рассматривать как эффективные, определенные с учетом вклада как комплексов, так и отдельных макромолекул. По изменению эффективных значений  $\bar{M}_w$  и  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  при повышении температуры можно судить о термической устойчивости и

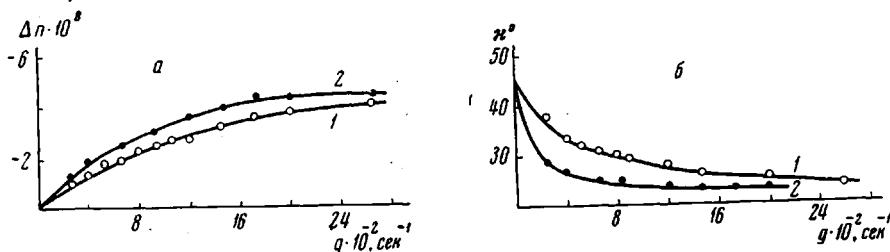


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  (а), угла ориентации  $\kappa$  (б) от градиента скорости в растворах в толуоле для изотактического (1) и комплекса полимеризации с соотношением синдио- и изокомпонентов 2 : 1 (2) при концентрации образцов 0,8 (1) и 0,15 (2) г/100 см³

изменениях исследуемых комплексов. Рассматривая результаты определения  $z$  — средних размеров рассеивающих объектов, следует также указать, что приведенные в табл. 2 значения  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  рассчитываются из данных светорассеяния в интервале углов более  $30^\circ$  со значительной погрешностью [7]. Ввиду того, что здесь сравниваются данные, полученные при двух температурах в сопоставимых условиях, эта погрешность не меняет характера выводов, сделанных на основании такого сравнения.

Таким образом, уменьшение эффективного молекулярного веса исследованного образца изотактического ПММА при повышении температуры позволяет предположить, что изотактический ПММА содержит комплексы, частично распадающиеся при нагревании.

Отрицательный знак и сравнительно высокая абсолютная величина приведенной и сегментной анизотропии этого образца ПММА с высоким молекулярным весом также указывает на резкое отличие его свойств от свойств изотактического ПММА сравнительно низкого молекулярного веса [11]. Это отличие не может быть объяснено присутствием коллоидных примесей, так как исследовавшиеся растворы очищали длительным нагреванием и центрифугированием, и в них не наблюдалась аномалия в характере зависимости двойного лучепреломления и угла ориентации от градиента скорости. По-видимому, полученные высокие отрицательные значения анизотропии изотактического ПММА объясняются образованием упомянутых выше комплексов. Это предположение подтверждается аналогичным характером зависимости  $(\Delta n = f_1(g))$  (рис. 1, а) для изотактического ПММА и для комплекса полимеризации (а также и для комплекса смешения) с соотношением синдио : изо = 2 : 1 и аналогичным характером зависимости угла ориентации  $\kappa = f_2(g)$  (рис. 1, б) для тех же объектов. Такой же вывод о существовании «внутренних» комплексов в высокомолекулярном ПММА сделан в работе [12], посвященной исследованию комплексов ПММА методом ультрацентрифугирования.

На рис. 2 приведены графики зависимости средневесового молекулярного веса комплексов полимеризации от весового соотношения в них синдио- и изокомпонентов при двух разных температурах. Из приведенных графиков видно, что эффективные значения молекулярного веса комплексов полимеризации при  $30^\circ$  в несколько раз больше, чем изотактического ПММА. Наибольшим молекулярным весом обладает комплекс с соотношением компонентов 2 : 1. В то же время средние размеры этих комплексов всего в полтора-два раза больше соответствующих сред-

них размеров для изотактического образца. Характеристическая вязкость растворов этих комплексов оказалась даже меньше, чем характеристическая вязкость растворов изотактического ПММА, несмотря на указанное выше увеличение эффективного среднего молекулярного веса комплексов. Эти данные свидетельствуют о большей компактности комплексов полимеризации и смешения по сравнению с макромолекулами исходных компонентов. Такое предположение согласуется так же с характером изменения второго вириального коэффициента.

При 70° получаются значительно меньшие значения эффективного молекулярного веса комплексов с соотношением синдио : изо = 2 : 1, чем

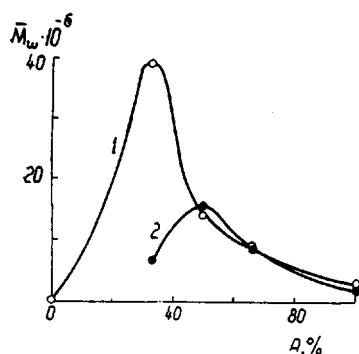


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость эффективного молекулярного веса комплексов от весового содержания изотактического ПММА (1) при 25, 30 (1) и 70° (2)

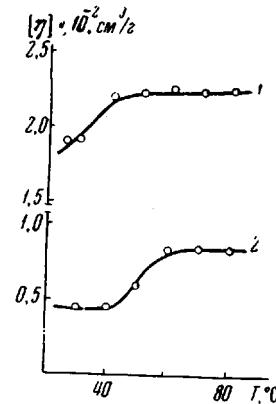


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости растворов ПММА в ДМФА от температуры: 1 — изотактический полимер; 2 — комплекс полимеризации с соотношением синдио : изо = 2 : 1

при 30° (рис. 2). Одновременно следует отметить небольшое увеличение средних размеров комплексов и увеличение вторых вириальных коэффициентов их растворов, а для комплекса полимеризации с соотношением 2 : 1 — также и характеристической вязкости. Это позволяет высказать предположение о том, что при температуре между 30 и 70° происходит набухание и частичное разрушение комплексов.

Приведенные на рис. 3 результаты исследования температурной зависимости характеристической вязкости, выполненного в интервале 30—80° для растворов изотактического ПММА и комплекса полимеризации с соотношением 2 : 1, также подтверждают это предположение о набухании комплексов при повышении температуры, т. е. об увеличении их гидродинамического объема. Перегиб на приведенных кривых показывает, к какому температурному интервалу можно отнести это набухание и частичное разрушение комплексов. К этому же выводу приводят и дилатометрические измерения.

Комpleксы полимеризации с соотношением компонентов 1 : 1 и 1 : 2 (рис. 2) обладают меньшей величиной и массой, но, по-видимому, отличаются большей термической устойчивостью, как это следует из данных, полученных при 70°. При этом максимальное значение эффективного молекулярного веса при 70° соответствует соотношению компонентов 1 : 1.

Из табл. 2 видно, что как комплексы полимеризации, так и комплексы смешения, обладают большой по абсолютной величине и отрицательной по знаку приведенной и соответственно сегментной анизотропией. Рас-

ширение области градиентов скорости, при которых производятся измерения величины двойного лучепреломления  $\Delta n$ , и повышение температуры качественно не изменяют полученного эффекта (рис. 4). Если исходить из теоретически возможных значений анизотропии мономерного звена ПММА при различном характере вращения боковой эфирной группы [14], то отрицательный знак анизотропии комплексов можно объяснить ограниченной подвижностью в них эфирных групп. Абсолютная же величина сегментной анизотропии комплексов, оказавшаяся в несколько десятков раз больше, чем для исходных стереоизомеров ПММА, характерна для макромолекул с большой жесткостью [7]. Полученные значения сегмент-

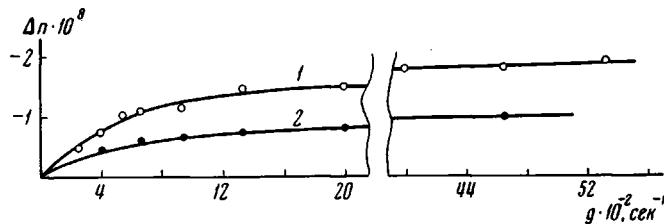


Рис. 4. Зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  от градиента скорости  $g$  для комплекса смешения с соотношением синдио- и изокомпонентов 2 : 1. Концентрация раствора 0,05%: 1 — 30; 2 — 70°

ной анизотропии стереокомплексов свидетельствуют о том, что эти комплексы представляют собой довольно жесткие структуры с большой внутренней упорядоченностью. Анизотропия такого порядка величины обычно наблюдается, например, у макромолекул биологического происхождения.

Из сопоставления значений оптической анизотропии как комплексов смешения, так и комплексов полимеризации при соотношении синдио : изо = 2 : 1 следует, что оба комплекса имеют приблизительно одинаковую оптическую анизотропию и соответственно близкую структуру.

### Выводы

1. С помощью методов светорассеяния, двойного лучепреломления в потоке и вискозиметрии подтверждено, что при смешении растворов синдио- и изотактического полиметилметакрилатов (ПММА) или в процессе полимеризации метилметакрилата, осуществляющей в присутствии изотактического ПММА, образуются комплексы, структура которых зависит от соотношения исходных стереоизомеров.

2. Комpleксы с соотношением исходных компонентов 2 : 1, полученные как смешением, так и полимеризацией, обладают практически одинаковыми свойствами, отличными от свойств исходных стереоизомеров ПММА. Эти комплексы образуют более плотные и жесткие структуры, чем макромолекулы исходных компонентов.

3. Полученные отрицательные и весьма высокие абсолютные значения сегментной анизотропии исследованных комплексов указывают на заторможенность вращения боковых групп и на значительную степень упорядоченности структуры этих комплексов.

4. Данные по молекулярному весу, размерам, характеристической вязкости и сегментной анизотропии высокомолекулярного изотактического ПММА показывают, что в этом полимере, по-видимому, также присутствуют комплексы.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17 VII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Liquori, G. Anzuino, V. M. Coiro, M. D'Alagni, P. De Santis, M. Savino, *Nature*, **206**, 358, 1965.
2. A. M. Liquori, M. De Santis Savino, M. D'Alagni, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 943, 1966.
3. R. Chiang, J. J. Burke, J. O. Threlkeld, T. A. Orofino, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3591, 1966.
4. О. В. Орлова, Ю. Б. Америк, Е. А. Кренцель, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **178**, 889, 1968.
5. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., **1**, 1319, 1959.
6. N. T. Lipscomb, E. S. Weber, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 55, 1965.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
8. М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Л. И. Мекеницкая, Приборы и техника эксперимента, **5**, 221, 1967.
9. A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, **12**, 45, 1954.
10. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Л. Н. Мухина, Ж. экспер. и теорет. физики, **30**, 649, 1956.
11. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцов, Высокомолек. соед., **2**, 1176, 1960.
12. J. Dayantis, C. Reiss, H. Venoit, *Makromolek. Chem.*, **120**, 113, 1968.
13. W. E. Goode, F. H. Owens, R. P. Fellman, W. H. Snyder, J. E. Moore, *J. Polymer Sci.*, **46**, 317, 1960.
14. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физики, **28**, 97, 1958.

---

## STUDIES OF POLYMETHYLMETHACRYLATE COMPLEXES IN SOLUTIONS

*A. Yu. Koshevnik, M. M. Kusakov, N. M. Lubman,  
L. I. Mekentinskaya, O. V. Orlova, A. A. Pasynskaya,  
E. A. Razumovskaya, L. M. Shul'pina*

### Summary

Structure of stereocomplexes of polymethylmethacrylate in diluted solutions has been studied with lightscattering, flow birefringence and viscometry. The structures are dense and rigid with high internal order. The complexes obtained by mixing of syndiotactic and isotactic PMMA and the ones obtained by polymerization at *iso*-syndio-ratio 1 : 2 are practically identical.

---