

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1972

Том (A) XIV

№ 2

УДК 678.01:53.541.135.2

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА МНОБУТИЛИТАКОНАТА
И ДИБУТИЛИТАКОНАТА В СЕЛЕКТИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

E. A. Бектурев, Л. А. Бижендина, В. В. Роганов,
С. Р. Рафиков

В ряде работ показано [1—3], что в дифильных макромолекулах, сочетающих в одной цепи звенья различной химической природы, возможно внутримолекулярное структурирование, обусловливающее конформации макромолекул, отличные от гауссова клубка. Эти вторичные структуры возникают в результате различного рода специфических взаимодействий в полимерных цепях, приводящих в некоторых случаях к преобладанию сил внутримолекулярного притяжения и в конечном счете — к образованию компактных частиц [4].

Ранее [5] нами было показано, что в макромолекулах дифильного сополимера монобутилитаконата и дубутилитаконата (МБИ — ДБИ) состава 40,1 : 59,9 вес.% соответственно происходит образование вторичных структур вследствие избирательных контактов нерастворимых звеньев в селективных растворителях [6, 7]. Эти структуры могут быть дополнительно стабилизированы водородными связями между карбоксилами полимерных цепей.

В данной работе изложены результаты исследования влияния водородных связей на гидродинамические свойства макромолекул сополимера МБИ — ДБИ.

Измерения характеристической вязкости проводили в вискоизметрах типа Уббелоде в интервале температур 25—100°. В качестве конкурирующего за водородные связи агента использовали уксусную кислоту (НАс) и диметилформамид (ДМФА). Молекулярные веса фракций сополимера определяли вискозиметрически в ацетоне по уравнению $[\eta] = 5,75 \cdot 10^{-3} M^{0,32}$, где M измеряли методом светорассеяния [5]. Константы седиментации измеряли в аналитической ультрацентрифуге МОМ Г-120 (Венгрия) при 25° и скорости 30 000—40 000 об./мин с использованием оптической системы Филпто — Свенсона и фазоконтрастной фотопластиинки. Были определены также осмометрически среднечисленные молекулярные веса \bar{M}_n ряда фракций. Измерения проводили в осмометре Хелфица, модифицированном Роговиным [8], в *м*-ксилоле с добавкой и без НАс с применением мембран типа «ультрацеллафильтр файнст» при 21°. ИК-спектры растворов сополимера в хлороформе были сняты на приборе UR-20 при 35° в кюветах толщиной 0,1—2,0 мм; концентрации варьировали в пределах 0,05—0,001 моль/л. Все использованные в работе растворители тщательно обезвоживали: *м*-ксилол марки ч. сущили и перегоняли над металлическим натрием, т. кип. 134°/690 мм; метанол марки ч.д.а. перегоняли, т. кип. 62°/690 мм; *n*-бутиловый спирт первичный марки ч.д.а. сущили над свежепрокаленной окисью кальция и перегоняли, т. кип. 113°/690 мм; хлороформ марки ч.д.а. сущили и перегоняли над пятиокисью фосфора, т. кип. 58°/690 мм; диметилформамид марки ч. сущили над пятиокисью фосфора и перегоняли, т. кип. 149°/690 мм; уксусную кислоту марки х.ч. очищали неоднократным вымораживанием.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры сополимера МБИ — ДБИ в селективном растворителе хлороформе — указывают на существование водородных связей (внутри- и межмолекулярных), причем с разбавлением раствора полимера низкочастотная полоса (ниже 3200 см^{-1}), отвечающая межцепным взаимодействиям, постепенно ослабляется, в то время как полоса 3480 см^{-1} (рис. 1), связанная с образованием внутрицепных Н-связей, усиливается, т. е. в бесконечно разбавленных растворах имеет место преобладание внутримолекулярных водородных связей. На отсутствие межмолекулярной ассоциации в разбавленном растворе исследованного сополимера указывают близ-

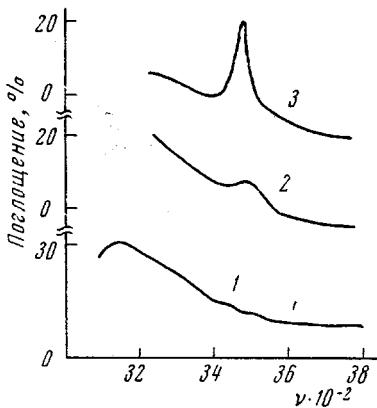


Рис. 1. ИК-спектры сополимера монобутилтаконата и дигутилтаконата в селективном растворителе — хлороформе: 1 — 0,05; 2 — 0,005; 3 — 0,001 моль/л

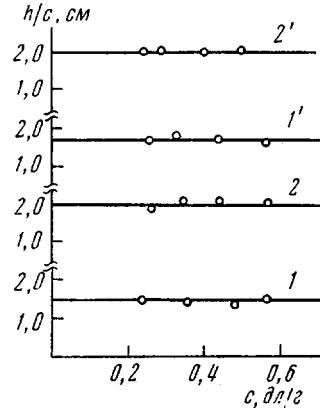


Рис. 2. Концентрационные зависимости приведенного осмотического давления при 21° фракций сополимера МБИ — ДБИ в *m*-ксилоле (1, 2) и *m*-ксилоле + 5% НАс (1', 2') фракций 4—4 (1, 1') и 5—2 (2, 2')

кие значения среднечисленного молекулярного веса (рис. 2, табл. 1), измеренного осмометрически в чистом *m*-ксилоле и *m*-ксилоле с добавкой разрушающего Н-связи агента — уксусной кислоты.

На рис. 3, *a* приведена зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ сополимера МБИ — ДБИ от объемной доли уксусной кислоты. Как видно,

Таблица 1

Свойства растворов фракций статистического сополимера МБИ — ДБИ

Фракция, №	$[\eta]$ в ацетоне при 25° , дЛ/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	Метанол, 25°		Хлороформ, 25°		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$		
			$[\eta]$, дЛ/г	$S_v \cdot 10^{13}$	$[\eta]$	$S_v \cdot 10^{13}$	<i>m</i> -ксилол	<i>m</i> -ксилол + 5% НАс	метанол
6—5	0,410	620	—	—	0,340	10,0	—	—	—
1—2	0,395	550	0,245	11,0	—	—	—	—	—
3—4	0,380	490	0,240	11,4	0,320	9,1	—	—	—
6—1	0,345	360	0,225	9,0	—	—	—	—	—
4—4	0,340	340	—	—	—	—	190	170	200
5—4	0,330	310	—	—	0,260	7,5	—	—	—
2—2	0,325	300	0,210	10,0	—	—	—	—	—
3—2	0,310	260	0,200	9,5	—	—	—	—	190
4—2	0,290	210	0,193	9,7	0,250	7,1	—	—	—
6—4	0,240	120	0,160	6,4	0,210	6,5	—	—	140
5—2	0,230	100	0,150	6,6	0,200	6,4	140	140	—

вязкость резко возрастает уже при введении небольшого количества конкурирующей добавки, что связано с разрушением внутримолекулярных селективных контактов. Этот процесс носит более или менее скачкообразный характер в силу некоторой кооперативности образования внутримолекулярных водородных связей между звенями сополимера. Константа Хаггинса K' , характеризующая межцепные взаимодействия, уменьшается при повышении содержания уксусной кислоты, приближаясь к значениям, характерным для обычных клубков при тех же условиях, когда вязкость приближается к своему предельному значению (рис. 3, а). Изменения константы седиментации в хлороформе* с увеличением содержания разрушающей водородные связи добавки — диметилформамида (рис. 3, б) —

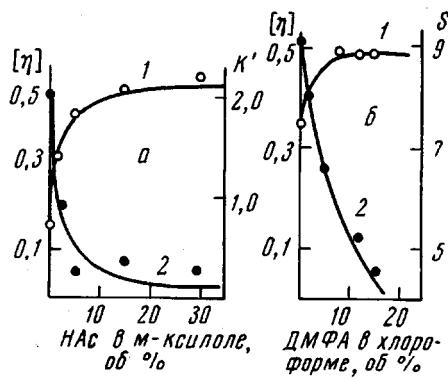


Рис. 3. Зависимости характеристической вязкости (1); константы Хаггинса K' (а) и константы седиментации S_0 (б) (2) сополимера МБИ — ДБИ от содержания НАс в *m*-ксилоле (а) и ДМФА в хлороформе (б) при 25°

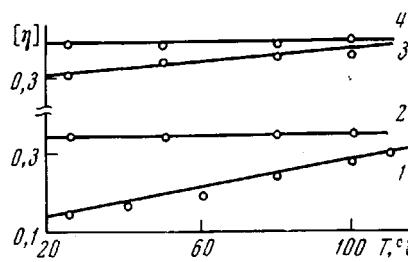


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости сополимера МБИ — ДБИ от температуры в *m*-ксилоле (1); *m*-ксилоле + 5% НАс (2); бутаноле (3); смеси бутанол — *m*-ксилол (2 : 3 по объему) (4)

подтверждает имеющий место переход от свернутой конформации в селективных растворителях (*m*-ксилоле, хлороформе) к более или менее набухшему клубку вследствие разрыва сжимающих молекулярный клубок внутрицепных водородных связей.

На рис. 4 представлена температурная зависимость характеристической вязкости сополимера МБИ — ДБИ в различных по избирательности растворителях: *m*-ксилоле, *m*-ксилоле + 5% НАс, бутаноле и смеси его с *m*-ксилолом (2 : 3 по объему). Как и следовало ожидать, наибольший эффект наблюдается в *m*-ксилоле — возрастание вязкости вдвое в интервале температур 25—110° подтверждает доминирующую роль внутримолекулярных водородных связей в структурировании полимерных цепей в этом растворителе. Совершенно иная картина наблюдается в *m*-ксилоле с добавкой уксусной кислоты: гидродинамический объем макромолекул не зависит от температуры, что свидетельствует об отсутствии в этом случае селективных контактов, обусловленных Н-связями. В бутаноле при повышении температуры наблюдается незначительное возрастание вязкости, по-видимому, связанное с ослаблением взаимодействия нерастворимых звеньев ДБИ. В смеси селективных растворителей бутанол — *m*-ксилол (2 : 3) вязкость не зависит от температуры, что обусловлено отсутствием каких-либо структур в полимерных цепях: во-первых, имеем смесь селективных растворителей и, следовательно, внутримолекулярное структурирование, обусловленное взаимодействием нерастворимых звеньев, должно отсутствовать; во-вторых, совпадение значений $[\eta]$ в присутствии и без

* Измерения константы седиментации в *m*-ксилоле вследствие очень малого инкремента показателя преломления оказались невозможными.

добавок НАс свидетельствует об отсутствии водородных связей в растворе сополимера в этом растворителе.

Были измерены характеристические вязкости фракций сополимера МБИ — ДБИ в *m*-ксилоле, *m*-ксилоле + 5% НАс и *m*-ксилоле при 100° (табл. 2). Из логарифмической зависимости вязкости от молекулярного веса (рис. 5) определены константы *K* и *a* уравнения Марка — Куна — Хаувинка (табл. 3). Как видно из табл. 3, экспонент *a* заметно возрастает в присутствии НАс и действии температуры (от 0,2 до ~0,4) и приближается к значениям, полученным ранее [5] для смеси селективных растворителей (*a* = 0,37), где отсутствует какое-либо структурирование вследствие внут-

Таблица 2
Характеристическая вязкость фракций статистического сополимера монобутилтаконата и дигутилтаконата

Фракция, №	[η] в ацетоне, дл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	[η] в <i>m</i> -ксилоле, дл/г		[η] в <i>m</i> -ксилоле + 5% НАс, дл/г
			25°	100°	
3—3	0,450	830	0,140	0,330	0,395
4—3	0,400	570	0,130	0,290	0,330
5—3	0,380	490	0,120	0,250	0,305
6—3	0,300	230	0,110	0,220	0,245
7—3	0,270	170	0,100	0,180	0,210
8—3	0,220	90	0,09	0,150	0,175

Таблица 3
Молекулярные характеристики сополимера МБИ — ДБИ

Растворитель	<i>a</i>	<i>K</i> · 10 ³	<i>K'</i>	<i>S_A</i>
<i>m</i> -Ксилол, 25°	0,20	8,91	2,20	4,6
<i>m</i> -Ксилол, 100°	0,37	2,14	—	8,8
<i>m</i> -Ксилол + 5% НАс, 25°	0,36	2,82	0,60	9,9
Ацетон	0,32	5,75	—	10,4

рицепных селективных контактов нерастворимых звеньев, т. е. при действии разрушающих водородные связи факторов действительно происходит разрушение вторичных структур, обусловленных главным образом внутримолекулярными водородными связями. В *m*-ксилоле макромолекулу с известным приближением можно рассматривать как квазиглобулу — частицу, свернутую из неупорядоченной цепи в результате лиофобных взаимодействий и стабилизированную водородными связями. На компактную структуру макромолекул сополимера указывают низкие значения вязкости, экспонента *a*. При действии разрушающих Н-связи факторов — температуры и добавок конкурирующих за Н-связи веществ, свернутая структура разворачивается и переходит в набухший клубок, что обуславливает возрастание гидродинамических размеров молекул. Наблюдающиеся изменения конформаций макромолекул можно в некоторой степени уподобить переходу глобула — клубок в молекулах глобулярных белков и синтетических полипептидов [9, 10] и трактовать как переход квазиглобула (сжатый клубок) — набухший клубок (вследствие разрыва сжимающих молекулу водородных связей).

Была предпринята попытка оценить гибкость молекулярных цепей через среднее число мономерных звеньев *S_A* в статическом сегменте Куна. Величину *S_A* рассчитывали по методу Куна — Хирста — Цветкова [11—14] для полужестких цепей с использованием персистентной модели. Надо от-

метить, что этот метод оценки жесткости полимерных цепей был развит для макромолекул, жесткость которых обусловлена близкодействием, в то время как структурная жесткость, возникающая вследствие селективных контактов нерастворимых звеньев, вызвана главным образом взаимодействием удаленных по цепи звеньев [7], т. е. своего рода дальнодействием. Оценка жесткости структурированных цепей с использованием этого метода носит приближенный характер, лишь качественно подтверждающий происходящие конформационные изменения перехода квазиглобула — набухший клубок. Внутримолекулярное структурирование в *m*-ксилоле вынуждает молекулярную цепь максимально свернуться, что проявляется в

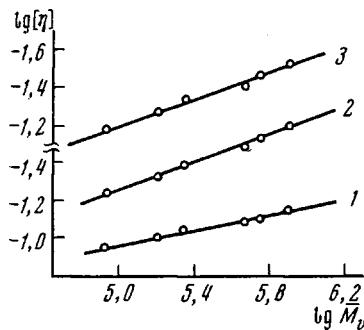


Рис. 5. Логарифмические зависимости вязкости фракций сополимера МБИ — ДБИ от молекулярного веса в *m*-ксилоле, 25° (1); *m*-ксилоле + 5% НAc, 25° (2) и *m*-ксилоле, 100° (3)

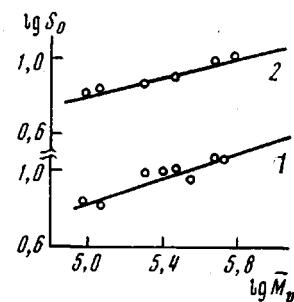


Рис. 6. Логарифмические зависимости констант седиментации фракций сополимера МБИ — ДБИ от молекулярного веса в метаноле (1) и хлороформе (2)

повышенной «кажущейся» гибкости ($S_A = 4,6$). Разрушение внутримолекулярных селективных контактов при действии температуры или добавок, конкурирующих за Н-связи веществ, обусловливает набухшие конформации полимерных клубков — жесткость цепи возрастает до значений, характерных для гибких молекул ($S_A \sim 10$). Изменения S_A коррелируют с изменениями константы Хаггинса (табл. 3) и подтверждают структурирующую роль водородных связей в растворе сополимера в *m*-ксилоле.

Для ряда фракций сополимера были измерены константы седиментации в селективных растворителях — метаноле и хлороформе (табл. 1). Из логарифмической зависимости константы седиментации от молекулярного веса (рис. 6) были определены значения экспонента b в уравнении $S = K_s M^{1-b}$, который оказался равным 0,66 для метанола и 0,74 для хлороформа. Известное теоретическое соотношение [15] между экспонентами a и b ($b = (1 + a) / 3$) не выполняется в обеих исследованных системах, что свидетельствует об отклонении конформаций макромолекул в растворе от гауссова клубка.

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о структурировании полимерных цепей в *m*-ксилоле именно внутримолекулярными водородными связями, разрушающимися при действии температуры и добавок конкурирующих за Н-связи агентов. Это структурирование обусловливает конформации макромолекул, отличные от гауссовых клубков (скатые внутрицепными Н-связями молекулярные клубки). Разрушение Н-связей обусловливает переход к более или менее набухшему клубку, т. е. наблюдается некоторое подобие перехода глобула — клубок. Возможность кооперативных процессов образования и разрушения внутримолекулярных компактных структур не только в молекулах глобулярных белков, но и в любых макромолекулах при условии доминирования сил внутримолекулярного притяжения и одновременного наличия лиофильных и лиофильных групп в полимерных цепях показана Птицыным [1, 16].

Выводы

1. Измерены характеристические вязкости фракций сополимераmono-бутилитаоната и дибутилитаоната при действии разрушающих H-связи факторов: температуры и добавок конкурирующих за водородные связи веществ.

2. Наблюдаемое возрастание вязкости, значений экспонента a , величин «кажущейся» жесткости обусловлено именно разрушением водородных связей. На малую вероятность межмолекулярной ассоциации макромолекул указывают ИК-спектроскопические и осмометрические измерения.

3. Измерены константы седиментации фракций сополимера в селективных растворителях — метаноле и хлороформе — и определены константы a и b уравнений Марка — Куна — Хаувинка, свидетельствующие об отклонении формы макромолекул от гауссова клубка.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
10 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ануфриева, Т. М. Бирштейн, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, *J. Polymer Sci.*, **C16**, 3519, 1968.
2. W. Danhauser, W. H. Glase, R. L. Duettgen, K. Ninomiya, *J. Phys. Chem.*, **64**, 954, 1960.
3. Ю. Н. Панов, С. А. Агранова, С. Я. Френкель, *Кolloidn. zh.*, **30**, 269, 1968.
4. О. Б. Птицын, *Усп. совр. биологии*, **63**, 3, 1967.
5. Е. А. Бектуров, Л. А. Бимендина, С. В. Береза, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 2179, 1970.
6. С. Е. Бреслер, А. М. Пырков, С. Я. Френкель, А. А. Лайус, С. И. Клепинин, *Высокомолек. соед.*, **4**, 250, 1962.
7. С. Я. Френкель, *Диссертация*, 1962.
8. З. А. Роговин, И. С. Гильман, *Высокомолек. соед.*, **1**, 619, 1959.
9. В. П. Кушнер, В. М. Божков, *Молек. биология*, **1**, 518, 1967.
10. Н. Г. Илларионова, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, *Молек. биология*, **1**, 802, 1967.
11. Н. Кюн, W. Kuhn, A. Silberberg, *J. Polymer Sci.*, **14**, 193, 1953.
12. J. Hearst, *J. Phys. Chem.*, **38**, 1062, 1963; **40**, 1506, 1964.
13. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, *Высокомолек. соед.*, **A10**, 943, 1968.
14. В. Н. Цветков, *Успехи химии*, **38**, 1674, 1969.
15. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N.Y., 1953.
16. А. К. Крон, О. Б. Птицын, А. М. Скворцов, А. К. Федоров, *Молек. биология*, **1**, 576, 1967.

HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF THE RANDOM COPOLYMER OF MONOBUTYL ITACONATE AND DIBUTYL ITACONATE IN SELECTIVE SOLVENTS

*E. A. Bekturov, L. A. Bimendina, V. V. Roganov,
S. R. Rafikov*

Summary

The secondary structures of macromolecules of the diphyllic copolymer of mono-butyl itaconate and dibutyl itaconate formed as the result of selective contacts of «insoluble» units in selective solvents can be stabilized by hydrogen bonds. The data of IR-spectroscopy and osmometry testify to the absence of intermolecular association of copolymer macromolecules. The changes in viscosity and in such molecular characteristics as the type of hydrodynamic homology, the degree of rigidity of polymer chains under the action of the factors breaking the H-bonds: temperature or additions of substances competing for hydrogen bonds point to a possibility of a conformational transition from the coiled structure in *m*-xylene (coil compressed by hydrogen bonds) to a swollen coil, which may result from the breaking of hydrogen bonds. The changes in the sedimentation constants in selective solvents (methanol, chloroform) also confirm the presence in macrochains of secondary structures responsible for the conformations of macromolecules which do not obey the Gaussian statistics.