

КУ-2 (H^+), раствор упаривали, добавляя метанол для удаления борной кислоты, затем прибавляли NH_4OH и упаривали; получали аммонийную соль сульфопропилового эфира сорбита; выход 95%. Полноту восстановления определяли по отсутствию реакции с анилинфталатом.

Периодатное окисление. К 4 мл водного раствора, содержащего $\sim 10\text{ мг}$ вещества, добавляли 10 мл 0,022 M водного раствора $NaIO_4$. Окисление проводили в темноте в течение 3—5 суток при $pH = 4,3$. Расход периода определяли спектрофотометрическим методом [11] в разбавленной в три раза аликовете при $\lambda = 305\text{ нм}$. Количество выделяющегося формальдегида определяли спектрофотометрически с помощью ацетилацетонового реактива [12]; количество муравьиной кислоты — титрованием 0,01 н. раствором $NaOH$ после разрушения избытка окислителя в аликовете этиленгликолем [13].

Выводы

1. Исследовано распределение заместителей в сульфопропиловом эфире целлюлозы со степенью замещения 0,63.

2. Найдено, что гидроксильные группы ангидро- β -D-глюкопиранозного звена в реакции O-алкилирования щелочной целлюлозы пропансульфоном по реакционной способности располагаются в ряд $C_2 > C_6 > C_3$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

Поступила в редакцию
22 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Шорыгина, З. И. Кузнецова, В. С. Архипова, В. М. Простякова, Высокомолек. соед., Б10, 438, 1968.
2. Н. Н. Шорыгина, З. И. Кузнецова, К. Ф. Паус, В. М. Простякова, Л. М. Лозукина, Авт. свид. 201273; Бюлл. изобретений, 1967, № 18.
3. К. Ф. Паус, Н. Н. Шорыгина, З. И. Кузнецова, В. М. Простякова, Л. М. Лозукина, В. С. Архипова, Изв. ВУЗов, Нефть и газ, 7, 47, 1969.
4. J. Helberger, G. Maneck, R. Heyden, Ann. Chem., 565, 22, 1949.
5. G. Natus, E. Goethals, J. Macromolec. Sci., A2, 489, 1968.
6. M. Dubois, R. A. Gilles, J. R. Hamilton, P. A. Rebers, F. Smith, Analyt. Chem., 28, 350, 1956.
7. W. E. Trevelyan, D. P. Proctor, J. S. Harrison, Nature, 166, 444, 1950.
8. J. B. Weiss, J. Smith, Nature, 215, 638, 1967.
9. J. Croop, Svensk. papperstidn., 63, 247, 1960.
10. В. А. Деревицкая, Ю. С. Козлова, З. А. Роговин, Ж. общ. химии, 26, 1466, 1956.
11. G. V. Marinetti, G. Rouser, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5345, 1955.
12. V. E. Vaskovsky, S. V. Isay, Analyt. Biochem., 30, 25, 1969.
13. J. R. Dyer, Methods Biochem. Anal., 3, 111, 1954.

УДК 620.183:541 (8+64)

О СТРУКТУРЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРЕ

**М. М. Кусаков, А. Ю. Кошевник, Л. И. Мекеницкая,
Л. М. Шульпина, Ю. Б. Америк, Л. К. Голова**

В работе [1] было показано, что свойства изотактического высокомолекулярного полиметилметакрилата (ПММА) отличаются от свойств изотактического низкомолекулярного ПММА и высказано предположение о существовании стереокомплексов [2] в растворе ПММА с содержанием 70% изотактического стереоизомера.

С целью изучения состояния высокомолекулярного изотактического ПММА в разбавленных растворах было исследовано влияние температуры на их светорассеяние, двойное лучепреломление в потоке и вязкость.

Исследуемый полимер, содержащий почти 100% изотактического стереоизоме-ра, был получен полимеризацией метилметакрилата в толуоле при 0° в присутствии PhMgBr [3] и многократно переосажден в петролейном эфире [4]. Содержание триака в полученным полимере, по данным ЯМР (прибор «Varian-60»), составило: изотактических — 96, гетеротактических — 3,5 и синдиотактических — 0,5%.

По данным светорассеяния в диметилформамиде (ДМФА), полученным на приборе ФПС-1, методом двойной экстраполяции [5] определяли молекулярный вес изотактического ПММА. По результатам измерений динамического двойного лучепреломления растворов в толуоле на приборе, описанном в [6], и динамической вязкости определяли оптическую анизотропию. Из измерений кинетической вязкости при разных скоростях сдвига определяли характеристическую вязкость исследуемого полимера в ДМФА и толуоле.

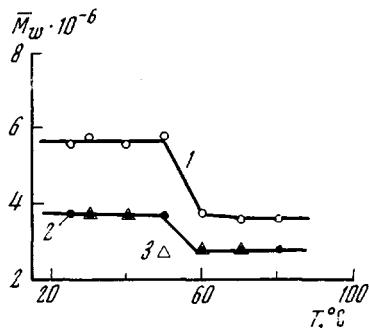


Рис. 1

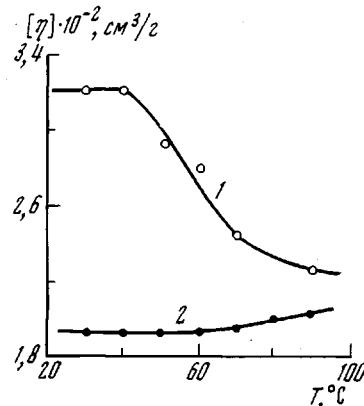


Рис. 2

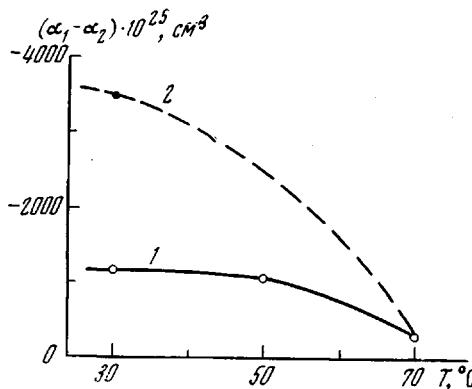


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость \bar{M}_w ПММА от температуры первого (1), второго (2) и третьего (3) циклов нагрева

Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ ПММА от температуры после первого (1) и четвертого (2) циклов нагрева

Рис. 3. Влияние температуры на оптическую анизотропию ПММА при нагревании (1) и охлаждении (2) его растворов

Изучение светорассеяния производили в интервале температур 30—80° при трехкратном нагревании и охлаждении одного и того же раствора. По полученным данным для каждой температуры вычисляли значение средневесового молекулярного веса \bar{M}_w и второго вирального коэффициента (A_2).

Результаты расчетов \bar{M}_w показали (рис. 1), что при ~50° происходит как бы резкое понижение молекулярного веса, хотя, как известно, молекулярный вес не должен зависеть от температуры. Как видно из рис. 1, при первом нагревании раствора происходит необратимое понижение молекулярного веса (при охлаждении раствора молекулярный вес не принимает своего прежнего значения). При втором и последующем нагревании этого же раствора достигается обратимое изменение молекулярного веса, который понижается при нагревании до 50° и восстанавливает свое значение при охлаждении.

Параллельные измерения характеристической вязкости (рис. 2) показали ее наибольшее изменение также вблизи 50°. После многократного по-

вторного нагревания характеристическая вязкость с температурой мало меняется, лишь несколько повышаясь при $T > 60^\circ$.

Полученные результаты можно объяснить тем, что в разбавленных растворах высокомолекулярного, практически полностью изотактического ПММА присутствуют ассоциаты, распадающиеся вблизи 50° . Характер изменения кажущегося молекулярного веса при первом нагревании определяется неравновесностью как начального, так и конечного состояния.

Обратимое изменение молекулярного веса указывает на существование ассоциатов, которые распадаются около 50° и вновь образуются при охлаждении. При этом следует отметить, что вторые вириальные коэффициенты (A_2) остаются практически равными нулю при всех температурах.

Характеристическая вязкость и оптическая анизотропия изотактического ПММА в растворе толуола при 30°

Содер- жание, %	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	Приведенная анизотропия $[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$, см·сек ² /г	Сегментная анизотропия $(a_1 - a_2) \cdot 10^{25}$, см ³			Содер- жание, %	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	Приведенная анизотропия $[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$, см·сек ² /г	Сегментная анизотропия $(a_1 - a_2) \cdot 10^{25}$, см ³
				Содер- жание, %	Содер- жание, %				
96	1,35	-97	-1200	70	1,60	-30	70	-375	
96	2,60	-87	-1100	70	1,80	-34	70	-425	

Ассоциация макромолекул ПММА может вызываться кооперативным взаимодействием полярных эфирных групп, регулярно расположенных вдоль цепей изотактических макромолекул, существующих в спиральной конформации. Высокая степень кооперативности этого взаимодействия обеспечивается достаточно высоким значением молекулярного веса.

Оптическая анизотропия исследуемого изотактического ПММА (таблица) оказалась очень высокой по абсолютной величине и отрицательной по знаку. Этот результат свидетельствует о весьма организованной структуре макромолекул в растворе и также может служить указанием на существование вторичной структуры. Из таблицы, где приведены также значения оптической анизотропии двух образцов высокомолекулярного изотактического ПММА, содержащего 70% стереоизомера, видно, что с повышением содержания изотактических звеньев абсолютная величина анизотропии возрастает и что при больших значениях молекулярного веса она сохраняет почти постоянное значение.

К выводу об упорядоченности структуры высокомолекулярного изотактического ПММА приходят и авторы работы [7], в которой высказано предположение о том, что при повышении молекулярного веса, начиная с некоторого его значения, «беспорядок» переходит в «порядок».

Упорядоченность структуры высокомолекулярного изотактического ПММА, по-видимому, является следствием малой подвижности боковых групп. Эта концепция подтверждается экспериментальными результатами, полученными в [8].

Корреляция некоторых физических свойств изотактического стереоизомера ПММА, находящегося в твердом состоянии или в виде гелей [7–9], с анизотропией его макромолекул в разбавленных растворах позволяет считать, что даже в растворе макромолекулы обладают свойствами, способствующими организации структуры в твердом состоянии.

Изучение влияния температуры на величину оптической анизотропии высокомолекулярного изотактического стереоизомера показало (рис. 3), что при нагревании до 50° величина анизотропии практически не меняется; дальнейшее повышение температуры приводит к ее уменьшению, что указывает на частичное разрушение упорядоченной структуры. После последующего охлаждения растворов до исходной температуры, как это видно из рис. 3, происходит значительное возрастание абсолютной величины анизотропии.

чины анизотропии. Такое изменение анизотропии, указывающее на увеличение степени упорядоченности структуры, можно приписать, по-видимому, переходу макромолекул из одной конформации в другую. Вопрос о существовании двух конформаций изотактического ПММА – 5₂ и 5₁ – уже обсуждался в литературе, исходя из данных рентгенографического исследования пленок, изучения спектров поглощения растворов в ближней УФ-области, а также по данным конформационного анализа [10–12]. Наиболее вероятно, что конформационный переход происходит при температуре, обеспечивающей достаточно большую внутреннюю подвижность изотактических цепей (55–60° [9]).

Выводы

1. В разбавленных растворах высокомолекулярного, почти полностью изотактического полиметилметакрилата (ПММА) присутствуют устойчивые ассоциаты макромолекул с организованной вторичной структурой.
2. Ассоциаты ПММА разрушаются при температуре около 50° и образуются вновь при охлаждении до комнатной температуры.
3. При охлаждении растворов высокомолекулярного изотактического стереоизомера, предварительно нагретых выше 50°, происходит изменение оптической анизотропии, характеризующее дальнейшее упорядочение структуры макромолекул этого стереоизомера.

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

Поступила в редакцию
1 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Л. И. Мекеницкая, О. В. Орлова, А. А. Пасынская, Э. А. Разумовская, Л. М. Шульпина, Высокомолек. соед., A12, 2103, 1970.
2. A. M. Liquorì, G. Anzuino, V. Coiro, M. D. Alagni, P. De Santis, M. Savino, Nature, 206, 358, 1965.
3. Tsunco Kodama, Fumio Ide, Kazuo Nakazawa, Chem. High Polymer, 22, 225, 1965.
4. F. A. Bovey, J. Polymer Sci., 44, 59, 1960.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
6. М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Л. И. Мекеницкая, Приборы и техника эксперимента, 5, 221, 1967.
7. C. Ryan, R. Flescher, J. Phys. Chem., 69, 3384, 1965.
8. M. Shindo, I. Muracami, Chem. High Polymer, 26, 358, 1969.
9. H. Shindo, I. Muracami, H. Yamamura, J. Polymer Sci., 7, A-1, 297, 1969.
10. V. M. Coiro, P. De Santis, A. M. Liquorì, M. Mazzarella, Symposium of Macromolecular Chemistry, Praha, 1965.
11. M. D'Alagni, P. De Santis, A. M. Liquorì, M. Savino, J. Polymer Sci., B2, 921, 1964.
12. Ф. П. Григорьева, Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., A9, 580, 1967.