

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XVI

1974

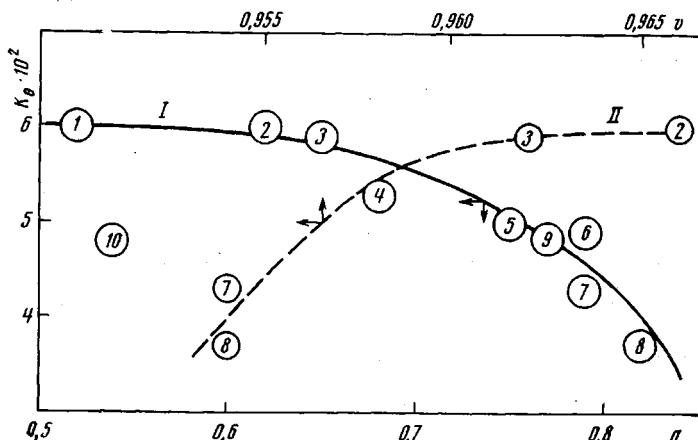
№ 10

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:539.107:532.77

**НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ УПАКОВКА
 КЛУБКОВ ПОЛИ-2, 4-ДИМЕТИЛСТИРОЛА В РАСТВОРЕ**

Связь между свойствами полимерных клубков и плотностью их молекулярной упаковки в том или ином растворителе в настоящее время интенсивно изучается [1, 2]. Одним из наиболее интересных в обсуждаемой проблеме является вопрос о связи между термодинамическим качеством растворителя, молекулярной упаковкой (парциальный удельный объем \bar{v}) и невозмущенными размерами R_0 макромолекул в растворе. При попытке экспериментально обнаружить связь между R_0 и \bar{v} следует учиты-



Зависимость K_θ от α (I) и \bar{v} (II) для ПДМС в этилацетате (1); диксане (2); циклогексане (3); бутилацетате (4); *n*-ксиоле (5); CCl_4 (6); бензоле (7); толуоле (8); *n*-дихлорбензоле (9) и декане (10) при 7,5 (1); 20 (2-8); 60 (9) и 50° (10)

вать, что дипольные взаимодействия заметно влияют как на невозмущенные размеры [3], так и на молекулярную упаковку полимера в растворе [1]. Поэтому мы измерили для ряда фракций слабополярного поли-2,4-диметилстирола (ПДМС) ($M_w=3,2 \cdot 10^4-2,2 \cdot 10^5$) M_w (светорассеяние), а также $[\eta]$ и \bar{v} (пикнометрия) в 10 растворителях. Из зависимости $lg [\eta] = f(lg M_w)$ были определены показатели степени a в соотношении Куна — Марка — Хаувинка $[\eta] = K_n M_w^a$ и графической экстраполяцией $[\eta]/M^{1/2}$ к $M=0$ [4] величина $K_\theta = \Phi (R_0^2/M)^{1/2}$ (Φ — коэффициент, связывающий $[\eta]$ и M_w в соотношении $[\eta]_0 = \Phi (R_0^2/M)^{1/2} M_w^{1/2}$).

На рисунке изображена зависимость между K_θ и α : невозмущенные размеры клубков ПДМС убывают с улучшением термодинамических свойств растворителя (рост α). Уменьшение для ПДМС параметра K_θ с ростом α не связано с зависимостью термодинамического параметра χ от объемной доли полимера v_2 ($\chi = \chi_1 + \chi_2 v_2$). Последнее обстоятельство может, в принципе, обусловить зависимость $K_\theta \sim \left[1 + \text{const} \left(\frac{1}{3} - \chi_2 \right) \right]$ [5].

В данном случае для ПДМС в диоксане $\left(\frac{1}{3} - \chi_2\right) = 0,06$, в циклогексане 0,20, в бензоле и толуоле 0,33 (χ_2 определено методом светорассеяния), тогда как в первых двух растворителях K_e заметно больше той же величины в двух последних. В общую зависимость K_e от a не укладывается лишь величина K_e в растворителе с молекулами цепного строения — n -декане. Поскольку величина \bar{v} сильно зависит от полярности растворителя и температуры, соотношение между \bar{v} и K_e целесообразно рассматривать только для неполярных растворителей при одной и той же температуре. Можно отметить (рисунок) выраженную тенденцию к увеличению K_e с ростом \bar{v} . Это означает, что невозмущенные размеры клубков ПДМС возрастают одновременно с разрыхлением молекулярной упаковки полимера в растворе.

Сейчас было бы преждевременно пытаться указать конкретный механизм взаимосвязи между \bar{v} , a и K_e , обнаруженный для ПДМС. Направление изменения K_e указывает, однако, на возрастание доли свернутых (*гог-*) конформаций звеньев цепи, сопутствующее более плотной упаковке этого полимера, а значит, и более интенсивному взаимодействию с молекулами растворителя. Следующий вопрос, подлежащий выяснению, в какой мере универсальна полученная связь между \bar{v} , a и K_e . Авторы продолжают исследования других полимеров в широком наборе растворителей.

B. E. Эскин, T. N. Некрасова, H. A. Андреева

Поступило в редакцию
22 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

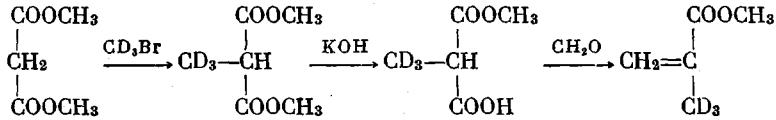
1. B. E. Эскин, T. N. Некрасова, Высокомолек. соед., A15, 2429, 1973.
2. B. E. Эскин, T. N. Некрасова, У. Б. Жураев, Докл. АН СССР, 211, 908, 1973.
3. A. Dondos, H. Benoit, Macromolecules, 4, 279, 1971.
4. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
5. J. Pouchly, D. Patterson, Macromolecules, 6, 465, 1973.

УДК 541.64:542.952

СИНТЕЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА- α -CD₃

В литературе отсутствуют данные о получении метилметакрилата- α -CD₃ (MMA-d₃) и стереоизомерных полиметилметакрилатов- α -CD₃ (PMMA-d₃).

Нами осуществлен синтез MMA-d₃ согласно следующей схеме:



В литровую колбу, снабженную обратным холодильником, загружали 700 г 75%-ной H₂SO₄ и добавляли порциями 50 г CD₃OD (ГДР, 99,2% D) и 100 г KBr. Колбу нагревали медленно на водяной бане. Бромистый метил-d₃ по выходе из холодильника последовательно пропускали через промывные склянки с 5%-ным NaOH, конц. H₂SO₄ и едким кали соответственно и собирали в ампулу в сжиженном состоянии (-78°). После затухания реакции колбу охлаждали и добавляли дополнительно 100 г KBr и 10 г CD₃OD. Снова нагревали содержимое колбы до окончания выделения CD₃Br. Выход бромистого метила-d₃ 92%.