

**ВЛИЯНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА СОСТОЯНИЕ
МАКРОМОЛЕКУЛ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА
И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

П. А. Демченко, В. П. Бойко

Использование полимерных эмульгаторов — частично кватернизованного бромистым ионилом изотактического поли-2-винилпиридина [1] и аминированного пиридином поли-*n*-хлорметилстирола [2] позволяет получить стереорегулярный ПММА. Макромолекулы этих полимерных эмульгаторов в водном растворе обладают вторичной компактной структурой. В работе [1] отмечается, что регулярность ПММА повышается с увеличением степени глобулярности макромолекул полиэмульгатора.

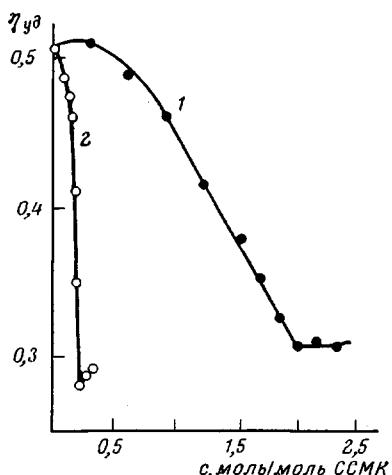


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости растворов ССМК от концентрации гептилового (1) и октилового (2) спиртов; концентрация 0,00664 моль/л

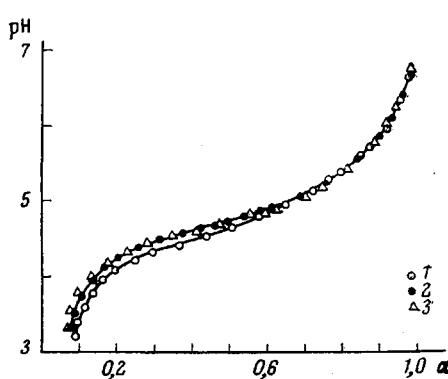


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования первых карбоксильных групп ССМК в воде (1) и с добавками гептилового (0,7 моль/моль ССМК) (2) и октилового спирта (0,2 моль/моль ССМК) (3); концентрация ССМК 0,00664 моль/л

В связи с этим представляет интерес регулирование вторичной структуры таких макромолекул с помощью различных добавок.

Нами изучено влияние добавок гептилового и октилового спиртов на вязкость и ионизацию макромолекул сополимера стирола и малеиновой кислоты (ССМК) в водном растворе в ненейтрализованном состоянии, в котором макромолекулы ССМК находятся в компактной конформации [3]. Предварительно было установлено, что углеводороды практически не растворяются в растворах ССМК.

Синтез ССМК, приготовление раствора и методика потенциометрического титрования описаны в [3]. Коэффициент вариации рассчитанных значений свободной энергии не превышает 8%. Вязкость измеряли капиллярным вискозиметром с висящим уровнем [4]; поправка на кинетическую энергию была пренебрежимо малой. Спирты добавляли в раствор ССМК с помощью микрошприца, смесь встряхивали в течение 20 час. до установления равновесия. Добавка спирта, при которой наблюдается излом на кривых рис. 1, отвечает предельной растворимости спирта; при дальнейшей добавке спирт эмульгируется и мутность раствора после встряхивания не исчезает.

Как видно из рис. 1, удельная вязкость растворов падает, особенно интенсивно при добавке октилового спирта. Так как вязкость разбавленных растворов полимеров отражает изменение объема макромолекул,

можно заключить, что при добавке спиртов к раствору ССМК объем макромолекул уменьшается — происходит их «сжатие». Подобное явление наблюдалось при добавке углеводородов к водным растворам белков и синтетических полимеров [5, 6]. Сжатие макромолекул ССМК при добавке спиртов по аналогии с [5, 6] можно объяснить следующим образом. Компактная структура ССМК, образованная за счет гидрофобных взаимодействий фенильных радикалов, является весьма рыхлой по сравнению с вторичной структурой глобулярных белков [3]. Углеводородные радикалы спиртов, взаимодействуя с фенильными радикалами сополимера путем гидрофобных взаимодействий, являются «мостиками» между отдельными гидрофобными областями в макромолекуле. При этом, очевидно, гидроксильная группа спирта обращена к воде и способствует стабилизации такого комплекса. Чем больше спирта добавлено или чем длиннее радикал спирта, тем сильнее взаимодействие его с макромолекулой и тем интенсивнее происходит сжатие. Отдельные гидрофобные области сливаются, способствуя образованию глобулярной структуры макромолекулы с повышенной стабильностью.

**Свободная энергия конформационного перехода
макромолекул ССМК из компактной в развернутую
конформацию в незаряженном состоянии в присутствии
алифатических спиртов при 25°
(Концентрация ССМК 0,00664 моль/л)**

Добавка спирта, моль/моль ССМК	Свободная энергия, кал/моль	
	ΔF^0	$\Delta F_{\text{CH}_2}^0$
Гептиловый	0	136
	0,4	150
	0,7	181
	4,2	246
	0,2	486
Октиловый		—
	6	9
	13	31

Мы провели потенциометрическое титрование водных растворов ССМК в присутствии добавок гептилового и октилового спиртов (рис. 2), из результатов которого можно определить свободную энергию ΔF^0 конформационного перехода макромолекул ССМК из компактной в развернутую конформацию в незаряженном состоянии [3], т. е. свободную энергию стабилизации компактной структуры. (На рис. 2 приведены результаты титрования только первой половины карбоксильных групп сополимера — первых карбоксильных групп, так как конформационный переход завершается до их полной ионизации). Значения ΔF^0 (кал/моль мономерных звеньев) приведены в таблице. Для оценки сравнительной эффективности добавок в таблице также приведены значения $\Delta F_{\text{сп}}^0$, вклада метиленовой группы спиртов в стабилизацию компактной структуры макромолекул ССМК, рассчитанные по формуле

$$\Delta F_{\text{CH}_2}^0 = \frac{\Delta F_{\text{сп}}^0 - \Delta F_{\text{вод}}^0}{nS},$$

где $\Delta F_{\text{сп}}^0$ и $\Delta F_{\text{вод}}^0$ — свободная энергия конформационного перехода в растворах ССМК с добавкой спирта и без добавки соответственно; n — число метиленовых групп в молекуле спирта; S — количество добавленного спирта (за вычетом истинной растворимости спирта в воде), моль/моль мономерных звеньев ССМК.

Из таблицы видно, что стабильность компактной структуры макромолекул ССМК возрастает в присутствии спиртов. При повышении добавки гептилового спирта и при удлинении цепочки спирта эффективность стаби-

лизации компактной структуры возрастает. Это объясняется увеличением возможности внутримолекулярных контактов гидрофобных фенильных радикалов между собой, которое сопровождается, как показано выше, сжатием макромолекул.

Таким образом, введение незначительных добавок алифатических спиртов в водные растворы ССМК способствует увеличению степени компактности и стабильности вторичной структуры макромолекул. Регулирование вторичной структуры дифильных полимеров добавками спиртов может быть использовано для направленного изменения их практически важных свойств.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
18 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Чернихов, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 182, 1369, 1968.
2. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., A16, 713, 1974.
3. П. А. Демченко, В. П. Бойко, Высокомолек. соед., A15, 2320, 1973.
4. П. А. Демченко, В. П. Бойко, Заводск. лаб., 39, 497, 1973.
5. L. H. Layton, U. P. Strauss, J. Colloid. Sci., 9, 149, 1954.
6. В. А. Пчелин, В. Н. Измайлова, Н. И. Серая, Высокомолек. соед., 1, 1617, 1959.

УДК 547.64:532.78

ВЛИЯНИЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ КАУЧУКА СКД

М. Ф. Бухина, Э. Я. Девирц, Н. Л. Северина,
А. А. Лаврова

В последнее время каучук СКД начинает применяться в комбинации не только с бутадиен-стирольным и стереорегулярным изопреновым каучуками, но и с бутадиен-нитрильным каучуком. Путем совмещения СКД с бутадиен-нитрильным каучуком можно получать резины, обладающие ценныхными техническими свойствами [1], в том числе высокой износостойкостью и маслостойкостью.

Цель настоящей работы — изучение влияния добавок каучука СКД, обладающего очень низкой температурой стеклования T_c , но высокой скоростью кристаллизации, на стеклование и кристаллизацию смесей из его комбинации с бутадиен-нитрильным каучуком.

В качестве объектов исследования были взяты промышленные каучуки СКД и СКН-26; содержание СКД в смесях варьировали от 0 до 100 вес. ч. В качестве вулканизующей системы использовали тетраметилтиуродисульфид в количестве 1,5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука; смеси содержали также 2 вес. ч. стеарина и 5 вес. ч. оксицинка. Изготовление смесей проводили на лабораторных вальцах 160×320 при 40° по оптимальному режиму, разработанному ранее [1]. Вулканизацию смесей осуществляли при 143° в течение 30 мин. Кристаллизацию определяли методами восстановления [2] и ДТА, аналогично описанному в работе [3], а стеклование изучали с помощью линейного дилатометра [4].

Как видно из рис. 1, в исследованных случаях, когда в смеси присутствуют оба каучука, четко выявляются две температуры стеклования, соответствующие T_c каждого из компонентов. Наличие двух четко выраженных изломов, соответствующих T_c каждого из компонентов смеси (так же как и двух максимумов механических или диэлектрических потерь [5]), свидетельствует о том, что в смеси существует ясно выраженная гетеро-