

УДК 541.64:547(314+39)

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕРЕДУЮЩЕГОСЯ
СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЕКСЕНА-1
И ЕГО НЕЙТРАЛИЗОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ
РАСТВОРАХ**

*Н. Г. Марина, Ю. Б. Монаков, С. Р. Рафиков,
В. П. Будтов, Н. Б. Дувакина, О. А. Пономарев,
Ю. И. Лысиков, Э. С. Филатова*

Методами вискосиметрии, диффузии и светорассеяния изучен сополимер малеиновой кислоты и гексена-1 (СМКГ) в различных по полярности растворителях. Показано, что в ДМФ+0,05 н. NaI происходит образование вторичной структуры макромолекул СМКГ за счет внутримолекулярных взаимодействий боковых алкильных радикалов цепи. В метилэтилкетоне и диоксане сополимер приобретает конформацию непротекаемого гибкого гауссова клубка. Найдено, что зависимость вязкости СМКГ-Na и СМКГ-Cd от степени нейтрализации α выражается в виде кривых с максимумом. Положение максимума сдвигается в сторону больших значений α с ростом диэлектрической проницаемости растворителя.

Чередующиеся сополимеры на основе малеиновой кислоты становятся в последнее время объектами все более детального изучения. Своебразие свойств таких сополимеров определяется в первую очередь ярко выраженной дифильностью их строения и наличием в цепи двух рядом расположенных карбоксильных групп малеиновой кислоты. Не способные к ионизации неполярные сомономеры оказывают специфическое влияние на поведение макромолекул, так как их присутствием определяется локальная эффективная диэлектрическая проницаемость полиэлектролитного домена в растворе [1]. В водных растворах макромолекулы некоторых сополимеров малеиновой кислоты при низких степенях ионизации α обладают глобулярной конформацией, стабилизированной гидрофобными взаимодействиями боковых неполярных групп. При более высоких α происходит конформационный переход «глобула — клубок», обусловленный отталкиванием одноименно заряженных карбоксилатных групп по цепи [2—7]. Поскольку в литературе описаны в основном водные растворы сополимеров малеиновой кислоты, мы считали полезным сопоставить свойства СМКГ в различных по полярности растворителях. Интересным представлялось также определить характер зависимости некоторых гидродинамических свойств СМКГ от молекулярной массы, поскольку сополимеры малеиновой кислоты в этом отношении очень мало изучены [8, 9], и проследить за изменением вязкости СМКГ с ростом степени нейтрализации.

СМКГ получали кипячением в течение 5 час. в 0,1 н. HCl чередующегося сополимера малеинового ангидрида и гексена-1 [10]. В ИК-спектрах образцов после гидролиза отсутствуют полосы поглощения ангидридных групп. Фракционирование СМКГ проводили дробным осаждением из ацетонового раствора в диэтиловый эфир. M_w фракций определяли при 22° методом светорассеяния на приборе ФПС-2М, использовали вертикально поляризованный свет $\lambda=5460$ Å. Так как растворы не обнаруживали асимметрии рассеяния, молекулярные массы вычисляли из определения рассеяния под углом 90°; растворители — диоксан и метилэтилкетон (МЭК). Значения M_w , полученные в этих растворителях, совпадают, что свидетельствует об отсутствии межмолекулярной ассоциации СМКГ.

При 22° по известным методикам проводили измерения вязкости в вискозиметрах с висячим уровнем [11] и коэффициентов диффузии на поляризационном диффузометре системы Цветкова [12]. $[\eta]$, в МЭК и диоксане определяли методом двойной экстраполяции η_{ud}/c и $\ln \eta_{otn}/c$ к нулевой концентрации c [13]. В чистом N,N-ДМФ было отмечено проявление полиэлектролитного эффекта — увеличение значений η_{ud}/c с понижением c . Для подавления этого эффекта в ДМФ был введен низкомолекулярный электролит NaI; было установлено, что значение характеристической вязкости СМКГ остается постоянным в диапазоне концентраций NaI от 0,02 до

**Некоторые гидродинамические и термодинамические параметры фракций
передующегося сополимера малеиновой кислоты и гексена-1 в различных
растворителях**

Фракция, №	$M_w \cdot 10^{-3}$	$A_0 \cdot 10^4$, (в диок- сане)	[η]			$D_0 \cdot 10^7$		$A_0 \cdot 10^{10}$	
			МЭК	диок- сан	ДМФ + +0,05 н. NaI	диок- сан	ДМФ + +0,05 н. NaI	диок- сан	ДМФ + +0,05 н. NaI
1	123,0	1,6	0,183	0,47	0,65	2,1	2,7	3,5	3,3
2	97,8	2,1	0,163	0,37	0,51	2,4		3,4	
3	79,4	2,6		0,33		2,6		3,3	
4	69,2		0,137	0,29			4,0		
5	59,6	3,4	0,106	0,24		3,2		3,3	
6	50,9				0,28		4,8		3,3
7	48,9	2,8	0,105	0,22		3,4		3,2	
8	48,4				0,23		5,2		3,3
9	42,4				0,21		5,8		3,4
10	34,0	2,0	0,103	0,20		3,7		3,0	
11	31,6				0,17		7,1		3,5
12	29,2				0,15	0,16	7,5		3,5
13	24,6	1,5	0,085	0,14		5,3		3,4	
14	15,0		0,065	0,09		7,5		3,6	

0,2 н., поэтому все измерения проводили в ДМФ+0,05 н. NaI. Исследование концентрационной зависимости коэффициентов диффузии D показало, что в области $c < < 0,06 \text{ г/дл}$ зависимость D от концентрации отсутствует, поэтому в качестве экстраполяционных значений D_0 использовали значение D при $c=0,03 \text{ г/дл}$. Полученные для фракций СМКГ экспериментальные и некоторые расчетные данные представлены в таблице.

Кадмиевые (СМКГ-Cd) и натриевые (СМКГ-Na) соли нефракционированного сополимера ($M_w=25 \cdot 10^3$) различной степени замещения α получали, как описано в работе [10].

Как видно из рис. 1 и 2, во всем изученном диапазоне молекулярных масс для фракций СМКГ наблюдается линейная зависимость D_0 и $[\eta]$ от M_w в двойном логарифмическом масштабе. Полученным прямым соответствуют уравнения типа Марка — Куна — Хаувинка:

$$[\eta] = 5,51 \cdot 10^{-4} M^{0,49} \quad (\text{МЭК}) \quad (1)$$

$$[\eta] = 7,76 \cdot 10^{-5} M^{0,74} \quad (\text{диоксан}) \quad (2)$$

$$D_0 = 1,85 \cdot 10^{-4} M^{-0,58} \quad (3)$$

$$[\eta] = 5,14 \cdot 10^{-6} M^{1,00} \quad (\text{ДМФ+0,05 н. NaI}) \quad (4)$$

$$D_0 = 1,26 \cdot 10^{-3} M^{-0,70} \quad (5)$$

Показатель степени a в уравнении (1) и равные нулю вторые вириальные коэффициенты растворов СМКГ в МЭК (по данным светорассеяния) позволяют отнести МЭК при 22° к категории θ-растворителей для этого сополимера. Значение константы Хаггинса мало зависит от молекулярной массы и составляет 1,5, что характерно для растворов полимеров в плохих растворителях [14].

Значительно более высокая вязкость фракций СМКГ в диоксане, чем в МЭК (таблица), указывает на существенное набухание макромолекул в

этом растворителе. Об улучшении качества растворителя (диоксана) говорит и среднее значение константы Хаггинса по фракциям, равное 0,4. Второй вириальный коэффициент растворов СМКГ в диоксане $A_2 > 0$ и сложным образом зависит от молекулярной массы. Это дает основание считать, что значения экспонент a и b в уравнениях (2) и (3) $> 0,5$ обусловлены в первую очередь термодинамической неидеальностью раствора, а не фактором гидродинамической проницаемости вследствие повышенной

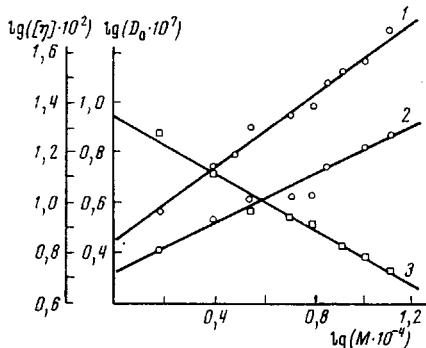


Рис. 1

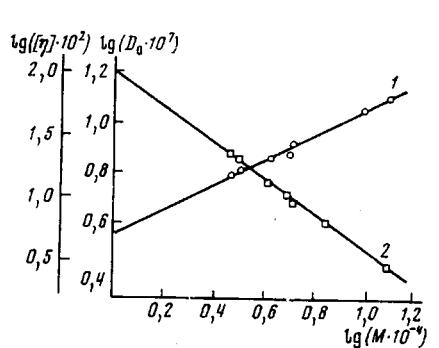


Рис. 2

Рис. 1. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ в диоксане (1), МЭК (2) и D_0 в диоксане (3) от молекулярной массы фракции СМКГ

Рис. 2. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ (1) и D_0 (2) в ДМФ+0,05 н. NaI от молекулярной массы фракций СМКГ

жесткости макроцепей. Эти данные, а также выполнение равенства $b = (a+1)/3$ и среднее значение гидродинамического инварианта $A_0 = D_0 \eta_0 T^{-1} \cdot (M[\eta])^b = 3,35 \cdot 10^{-10}$ эрг/град (таблица) дают возможность моделировать СМКГ в диоксане гибким гауссовым клубком с сильным гидродинамическим взаимодействием [14].

Это позволяет оценить размеры и гибкость макромолекул в диоксане и МЭК по вискозиметрическим и диффузионным данным, используя экстраполяционные теории, учитывающие наличие объемных эффектов [15–17]. Обработка соответствующих графических построений рис. 3 (постоянная Флори $\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{21}$; постоянная трения $P_0 = 5,2$; длина винильного мономерного звена в направлении главной цепи $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-8}$) позволила рассчитать число мономерных единиц S , входящих в сегмент Кунга, и фактор заторможенности внутреннего вращения σ . Значения S и σ как средние из данных вискозиметрии и диффузии равны 6 ± 1 и $2,0 \pm 0,1$ соответственно. Совпадение количественной оценки жесткости СМКГ в МЭК и диоксане можно считать доказательством отсутствия специфического взаимодействия сополимера с этими растворителями, один из которых является Θ -растворителем. Полученные значения S и σ численно совпадают с аналогичными характеристиками описанного в литературе полигексен-1а-1 [27], что допустимо расценивать как свидетельство отсутствия сетки водородных связей в СМКГ. Образование водородных связей идет, по-видимому, только между смежными карбоксильными группами звена малиновой кислоты, что не отражается на жесткости макроцепи. В этом отношении СМКГ значительно отличается от ранее изученного сополимера стирола и метакриловой кислоты [21], у которого статистическое распределение карбоксильных групп по цепи приводит к заметному росту жесткости по сравнению с полистиролом.

Полярный ДМФ (как и вода) не растворяет парафиновые углеводороды. Наличие в макромолекуле СМКГ двух типов структурных единиц обуславливает двойственность функций ДМФ, который является одновременно растворителем и осадителем для полярных и неполярных участков

цепи соответственно. В силу этого можно было бы ожидать некоторой аналогии в поведении СМКГ в ДМФ и, например, сополимеров малеиновой кислоты с бутилвиниловым эфиром (или стиролом) в воде. Макромолекулы этих последних сополимеров в ненейтралитированном состоянии и при низких степенях ионизации рассматриваются в водном растворе как плотные глобулы, стабилизированные гидрофобными взаимодействиями углеводородных радикалов [2—7, 9]. Необходимо, однако, отметить, что концепция глобуляции таких макромолекул в водном растворе плохо согласуется с тем экспериментальным фактом, что у чередующегося сополимера малеиновой кислоты и стирола ($\alpha=0,1$) в 0,02 н. NaCl обнаружена [9] зависимость типа Марка — Куна — Хаувинка с экспонентой $a \approx 1$

$$[\eta] = 1 \cdot 10^{-7} M^{0.98} \quad (6)$$

Высокие значения показателей степени в уравнениях (4) и (5), видимо, можно рассматривать как свидетельство гидродинамического протекания макромолекул СМКГ в ДМФ + 0,05 н. NaI, обусловленного повышенной жесткостью макромолекулярных цепей. Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что вязкость фракций СМКГ при использовании трех различных растворителей максимальна именно в ДМФ + 0,05 н. NaI. Таким образом, совокупность этих экспериментальных фактов противоречит представлению о глобулярном состоянии макромолекул СМКГ в ДМФ + 0,05 н. NaI. Конформационная характеристика СМКГ в этом растворителе, основанная на данных вискозиметрии и диффузии, должна привести к выводу о стержневидной структуре макромолекул, стабилизированной за счет специфичных взаимодействий боковых бутильных радикалов СМКГ в среде ДМФ.

В силу этого для интерпретации экспериментальных данных необходимо пользоваться теориями, учитывающими фактор протекаемости [18, 19]. Соответствующие этому модельному представлению зависимости для СМКГ в ДМФ + 0,05 н. NaI приведены на рис. 4. Расчеты показали, что значение S из независимых гидродинамических измерений D_0 и $[\eta]$ составляет 40 и 60 звеньев соответственно. Тот факт, что длина сегмента Куна в этом растворителе почти на порядок больше, чем в МЭК и диоксане, можно рассматривать как свидетельство повышенного уровня структурной организации макромолекул СМКГ в среде ДМФ. Повышенное значение жесткости сополимера в ДМФ является следствием «возмущенного» состояния макромолекул СМКГ в данном растворителе. Необходимо отметить, что обработка экспериментальных данных в ДМФ + 0,05 н. NaI, по

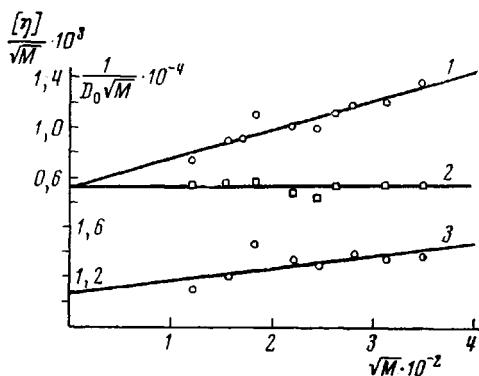


Рис. 3. Зависимость $[\eta]/\sqrt{M}$ в диоксане (1), МЭК (2) и $1/D_0\sqrt{M}$ в диоксане (3) от \sqrt{M} фракций СМКГ

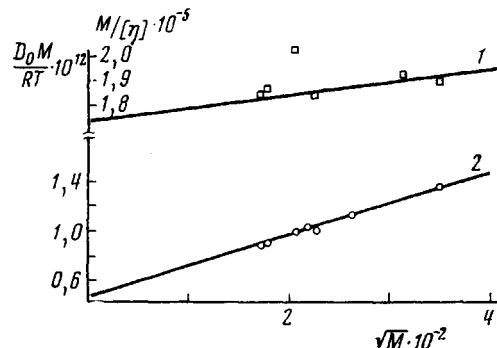


Рис. 4. Зависимость $M/[\eta]$ (1) и $D_0 M / RT$ (2) в ДМФ + 0,05 н. NaI от \sqrt{M} фракций СМКГ

теориям [15–17], не приводит к получению реальных результатов: на соответствующих графиках прямые отсекают отрицательные отрезки на оси ординат, что еще раз свидетельствует о наличии протекаемости макромолекул СМКГ в ДМФ+0,05 н. NaI.

Своеобразие поведения изучаемого сополимера в данном растворителе (наличие специфических взаимодействий, повышенная жесткость) не отражается на величине диффузионной постоянной A_0 : соответствующие данные, полученные в диоксане и ДМФ+0,05 н. NaI, хорошо совпадают (таблица). Малая чувствительность параметра A_0 к изменению жесткости полимерных цепей отмечалась и ранее [22].

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет предположить, что внутримолекулярные взаимодействия между боковыми бутыльными радикалами в системе СМКГ — ДМФ + 0,05 н. NaI приводят к образованию вторичной структуры макромолекул СМКГ в данном растворителе. В МЭК и диоксане эта вторичная структура, вероятно, разрушается и сополимер приобретает конформацию статистического клубка. Поэтому реально отражают термодинамическую жесткость макроцепей СМКГ, по-видимому, только данные, полученные в МЭК и диоксане ($S=6\pm 1$).

Следует отметить, что поведение другого карбоксилсодержащего сополимера в ДМФ+0,05 н. NaI (статистического сополимера стирола с 20 мол. % метакриловой кислоты) резко отличается от поведения СМКГ в этом же растворителе. Значения экспонент a и b в уравнениях Марка — Куна — Хаувинка для $[\eta]$ и D_0 в случае статистического сополимера стирола с метакриловой кислотой $<0,5$ [20], что обусловлено, вероятнее всего, возможностью осаждения звеньев метакриловой кислоты, для которых NaI в ДМФ является осадителем [21].

Представлялось интересным проследить за изменением вязкости СМКГ при введении в него катионов натрия и кадмия. Растворитель, который бы растворял как исходный сополимер, так и его нейтрализованные во всем диапазоне образцы, нам не удалось найти. Наиболее широкийхват степени нейтрализации натрием ($\alpha=0,2—1,6$) удалось достигнуть при использовании смешанного растворителя вода : ацетон = 3 : 2 (по объему). В этом растворителе нейтрализованные образцы СМКГ обнаруживают полизелектролитные свойства (рис. 5). Обработка результатов измерения вязкости в этом случае проведена по методу Фуосса [23], и на рис. 6 значения $[\eta]_\phi$ представлены как функция степени нейтрализации α . На этом же рисунке представлены данные по зависимости характеристической вязкости $[\eta]_z$ от α натриевых и кадмииевых солей СМКГ в других растворителях. Добавки NaI и CdI₂ к ДМФ и воде подавляли электростатические взаимодействия дальнего порядка, и обработка данных по концентрационной зависимости приведенной вязкости велась обычным способом [13]. Правомочность качественного сравнения зависимостей $[\eta]_\phi—\alpha$ и $[\eta]_z—\alpha$ обусловлена тем, что и для значений η_{ud}/c при различных c в этих растворителях наблюдается такая же зависимость от степени нейтрализации, как для $[\eta]_z$ и $[\eta]_\phi$ от α .

Как видно из рис. 6, при использовании трех растворителей различной полярности зависимость характеристической вязкости СМКГ-На от степени нейтрализации выражается в виде кривых с максимумом, местоположение которого смещается в сторону больших значений α с ростом величины диэлектрической проницаемости ϵ растворителя. Эти кривые имеют форму, характерную для полизелектролитов, претерпевающих кооперативный конформационный переход при изменении α [24]. Наличие максимума на кривых можно также трактовать с позиций связывания противоионов, причем наличие у сополимеров СМКГ двух рядом расположенных карбоксильных групп усиливает процессы связывания. Интенсивность связывания противоионов определяется в значительной мере полярностью среды и будет максимальной в случае растворителя с меньшей ϵ (ДМФ). После подъема вязкости (кривая 1) наступает быстрое ее падение, обусловленное

ное, вероятнее всего, образованием ионных пар или квадрупольей [25] и ухудшением растворимости нейтрализованного сополимера в ДМФ + +0,05 н. NaI.

Аналогичный ход виден и в случае смешанного растворителя вода : ацетон (рис. 6, кривая 2). Показательно, что после нейтрализации всех первичных карбоксильных групп размеры клубка стабилизируются в этом смешанном растворителе в отличие от водных растворов СМКГ-На (кривая 3). Резкое падение $[\eta]$ при $\alpha < 0,5$ в водно-солевом растворе обусловлено

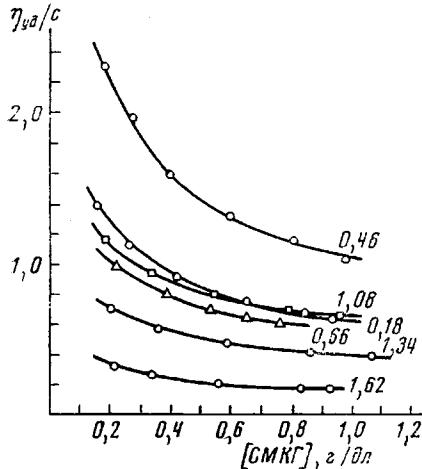


Рис. 5

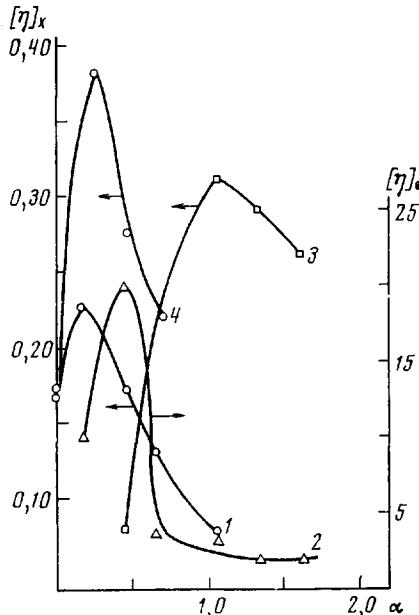


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости от концентрации СМКГ, нейтрализованного натрием, в смешанном растворителе вода : ацетон (3 : 2). Цифры у кривых соответствуют степени нейтрализации α

Рис. 6. Зависимость вязкости образцов СМКГ, нейтрализованных натрием, от степени нейтрализации α :

1 — СМКГ-На в ДМФ+0,05 н. NaI, 2 — СМКГ-На в смешанном растворителе вода : ацетон, 3 — СМКГ-На в H₂O+0,05 н. NaI, 4 — СМКГ-Cd в ДМФ+0,05 M CdI₂

лено, скорее всего, глобуляцией макромолекул в этом растворителе, который сравнительно с двумя другими в наибольшей степени способствует специфичным взаимодействиям бутильных радикалов СМКГ. Стремление этих радикалов максимально изолироваться от чужеродного им растворителя приводит к сильному скручиванию макроцепей и резкому уменьшению вязкости. На кривой 4 (рис. 6) приведена зависимость $[\eta]$ от α для образцов СМКГ-Cd в ДМФ+0,05 M CdI₂. Обращает на себя внимание ярко выраженное сходство кривых зависимости характеристической вязкости от степени нейтрализации для образцов СМКГ-На и СМКГ-Cd в ДМФ с солевыми добавками, хотя по абсолютному значению вязкость СМКГ-Cd больше вязкости СМКГ-На при той же концентрации введенного в сополимер катиона. Это, возможно, обусловлено циклизацией за счет связывания иона Cd²⁺ двумя соседними карбоксильными группами звена малеиновой кислоты. В случае статистического сополимера стирола с 20 мол. % метакриловой кислоты вязкость в ДМФ+0,05 NaI меньше при введении в сополимер двухвалентных катионов, чем одновалентных [26].

Институт химии
Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
18 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Crescenzi, F. Delben, F. Quadrifoglio, D. Dolar, J. Phys. Chem., 77, 539, 1973.
2. J. D. Ferry, D. C. Udy, F. C. Wu, G. E. Heckler, D. B. Fordyce, J. Colloid. Sci., 6, 429, 1951.
3. W. Dannhauser, W. N. Glase, R. L. Dueltgen, K. Ninomiya, J. Phys. Chem., 64, 954, 1960.
4. P. Dubin, U. P. Strauss, J. Phys. Chem., 71, 2757, 1967.
5. P. Dubin, U. P. Strauss, J. Phys. Chem., 74, 2842, 1970.
6. V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, F. Delben, J. Polymer Sci., C 39, 241, 1972.
7. П. А. Демченко, В. П. Бойко, Высокомолек. соед., A15, 2320, 1973.
8. Е. А. Бекетров, Л. А. Бимендиня, В. В. Роганов, З. Х. Бакауова, В. Ф. Онищенко, Изв. АН КазССР, серия химич., 1971, № 4, 28.
9. N. Ohno, K. Nitta, S. Makino, S. Sugai, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 413, 1973.
10. С. Р. Рафиков, Ю. Б. Монаков, И. А. Ионова, Г. П. Гладышев, А. А. Андрусенко, О. А. Пономарев, А. И. Воробьева, А. А. Берг, Л. Ф. Антонова, Э. И. Аблакимов, М. Ф. Сисин, А. А. Смородин, Высокомолек. соед., A15, 1974, 1973.
11. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
12. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
13. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942; D. J. Mead, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 64, 277, 1942.
14. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
15. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
16. J. M. Cowie, S. Bywater, Polymer, 6, 197, 1965.
17. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Ниграи, Высокомолек. соед., A11, 349, 1969.
18. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962; J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1964.
19. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
20. Н. Г. Марина, Ю. Б. Монаков, С. Р. Рафиков, А. А. Берг, Н. В. Дувакина, В. П. Будтоев, Т. А. Кашицына, Сб. Химия и физика высокомолекулярных соединений, Уфа, 1975.
21. Ю. В. Ревизский, Ю. Б. Монаков, Н. Г. Марина, Н. В. Дувакина, В. П. Будтоев, Н. Х. Минченкова, Тезисы докладов Всесоюзной XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 154.
22. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A14, 369, 1972.
23. R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
24. A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951; 7, 393, 1951; 12, 159, 1954.
25. W. Schoene, B. Vollert, Angew. Makromolek. Chem., 13, 23, 1970.
26. Ю. Б. Монаков, С. Р. Рафиков, Н. В. Дувакина, В. П. Будтоев, Н. Г. Марина, Сб. Химия и физика высокомолекулярных соединений, Уфа, 1975.
27. F. C. Lin, S. S. Stivala, J. A. Biesenberger, J. Appl. Polymer Sci., 17, 1073, 3465, 1973.