

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XX

1978

№ 6

УДК 541.64:532.77

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ АТАКТИЧЕСКОГО И ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ажермачев А. К., Краева Л. В., Шаховская Л. И.

Известно, что смешение разбавленных растворов ИПММА изотактического (ИПММА) и синдиотактического (СПММА) строения приводит к образованию стереокомплексов, состав и структура которых наиболее подробно исследованы в работах [1–4]. Позднее Элиас и др. [5] наблюдали увеличение мутности слабо концентрированных ($c \sim 1\%$) растворов смесей ИПММА и атактического полиметилметакрилата (АПММА) в ацетоне, а со временем — возникновение гелеподобной структуры. Авторы

Основные характеристики исследованных образцов

Образец	Условное обозначение	$M \cdot 10^{-6}$	Степень тактичности, %		
			I	H	S
ИПММА-1	И-1	0,28	87	8	5
ИПММА-2	И-2	0,64	91	6	3
ИПММА-3	И-3	1,74	91	6	3
АПММА-1	А-1	0,17	14	32	54
АПММА-2	А-2	0,28	14	32	54
АПММА-3	А-3	0,89	14	32	54
АПММА-4	А-4	1,95	14	32	54
АПММА-5	А-5	4,68	14	32	54

указали, что это явление, по-видимому, подобно комплексообразованию между СПММА и ИПММА.

В данной работе исследовано влияние природы растворителя, молекуллярной массы, температуры и концентрации на поведение разбавленных растворов смесей АПММА и ИПММА.

ИПММА синтезировали в присутствии PhMgBr подобно тому, как описано в работе [6]. Фракционирование ИПММА проводили методом дробного осаждения из бензольных растворов в гексан при повышенных температурах ($\sim 60^\circ$). При комнатной температуре полное растворение ИПММА было очень длительным, что, согласно работам [7, 8], по-видимому, связано с наличием в образцах ИПММА надмолекулярных структур, разрушающихся при повышении температуры. Синтез и фракционирование АПММА проводили по методике, приведенной в работе [6]. Молекуллярные массы фракций определяли вискозиметрически, согласно [9]. Степени тактичности образцов рассчитывали, как в работе [6].

Исследование свойств разбавленных растворов проводили на вискозиметре Уббелоде со временем истечения растворителей не менее 70 сек. В качестве растворителей использовали бутилацетат, этилацетат, ацетон, толуол, хлороформ, тщательно очищенные, согласно методикам [10]. Характеристики образцов представлены в таблице.

Различные составы смесей готовили смешением разбавленных растворов АПММА и ИПММА одинаковой концентрации (0,2 г/100 мл). Были получены зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{сп}}/c$ от времени, пропущенного после смешения. Как видно из

рис. 1 значения η_{ud}/c при данном составе смеси изменялись со временем. Характер и время установления постоянных значений зависят от природы растворителя. При построении зависимости η_{ud}/c от состава смеси использовали установленные значения вязкостей.

На рис. 2 представлены зависимости η_{ud}/c от процентного содержания в смеси ИПММА при различных условиях. Видно, что характер кривых зависит от природы растворителя, температуры и ММ образцов. Рассмотрим влияние качества растворителя на образование стереокомплексов в разбавленных растворах смесей АПММА и ИПММА. В толуоле и хлороформе (рис. 2, а, кривые 1, 2), а также этилацетате и бутилацетате при

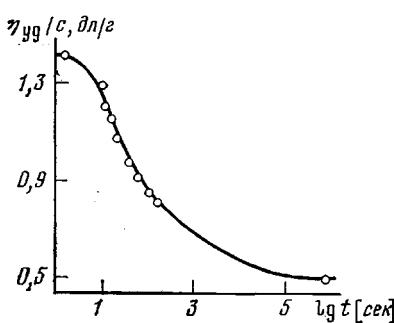


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость η_{ud}/c от $lg t$ для раствора смеси A-3 : И-3 = 7 : 3 в этилацетате при 25°

Рис. 2. Зависимость η_{ud}/c от содержания ИПММА в смеси для растворов:

a — A-5 : И-3, хлороформ (1);
A-3 : И-3, толуол (2) и этилацетат (5); A-1 : И-1, ацетон (3) и бутилацетат (7); A-2 : И-3, этилацетат (4) при 25°;
A-4 : И-2, бутилацетат при 30° (6); 6 — A-5 : И-3, этилацетат при 40° (1), 55° (2) и 25° (4);
A-4 : И-2, бутилацетат при 60° (3) и 45° (5)

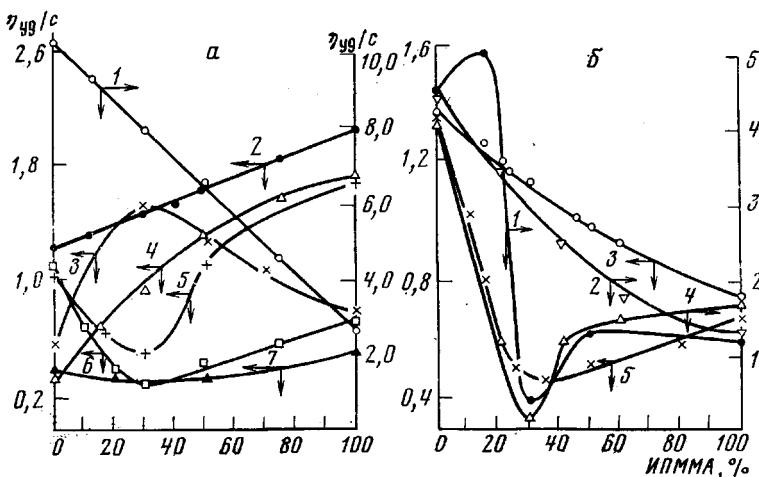


Рис. 2

повышении температуры опыта до 60° (рис. 2, б, кривые 2, 3) наблюдается плавный ход зависимости η_{ud}/c от содержания ИПММА в смеси. Эти данные указывают на отсутствие взаимодействия макромолекул разной макротактичности. По данным работ [11—14], в ряде растворителей также не наблюдается ассоциация изомеров. Некоторые авторы [12] отмечают наибольшую склонность к комплексообразованию в полярных растворителях, другие (например, Шнайдер [15]) — не нашли корреляции между характеристиками растворителей и способностью к комплексообразованию ПММА разной стереоструктуры. Нами проведена оценка качества используемых растворителей по величине характеристической вязкости $[\eta]$ растворов ИПММА. Значения $[\eta]$ для ИПММА-3 возрастают в ряду бутилацетат — ацетон — этилацетат — толуол — бензол — хлороформ и составляют 0,95; 0,95; 1,5; 1,7; 2,3; 2,7 соответственно. Как известно, в плохих растворителях значения $[\eta]$ ниже, и меньшее средство полимера к раствори-

телю. Это, по-видимому, вызывает большую склонность макромолекул разной микроструктуры в смеси к взаимным контактам, способствующим образованию стереокомплексов, при ухудшении качества растворителя. В работе [16] отмечается, что ассоциация макромолекул ИПММА и СПММА в бензole возможна при низких температурах ($<20^\circ$). Нами наблюдалось застудневание раствора смеси АПММА и ИПММА в толуоле и диметилформамиде при комнатной температуре с увеличением концентрации. Уже эти данные показывают, что, по-видимому, комплексообразование в смесях ПММА разной стереоструктуры возможно в любых растворителях, но при определенных условиях. Тот факт, что авторы работы

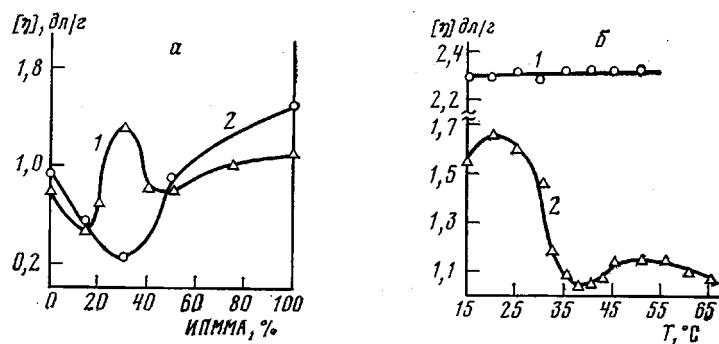


Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ от содержания ИПММА в смеси для раствора А-3 : И-3 в этилацетате при 40° (1) и 25° (2) (а) и зависимость $[\eta]$ раствора И-3 от температуры в хлороформе (1) и этилацетате (2) (б)

[13] получили максимум на кривой η_{ud}/c от содержания СПММА в смеси СПММА и ИПММА при 25° в толуоле, а нами получен плавный ход зависимости, можно объяснить различной степенью стереорегулярности атактических и синдиотактических образцов.

Вполне возможно, что влияние качества растворителя на комплексообразование макромолекул разной стереоструктуры связано с его влиянием на вторичную структуру макромолекул. В частности, учитывая модель стереокомплексов Ликвори [2], можно считать, что роль растворителя заключается в стабилизации такой конформации макромолекул в растворе, которая необходима для сохранения определенной стерической комплементарности двух взаимодействующих компонент. Экстремумы на кривых зависимости η_{ud}/c от состава смеси соответствуют наиболее полному связыванию макромолекул разной стереоструктуры в комплекс. Весовое соотношение компонент при этом составляет АПММА : ИПММА = 7 : 3. Отклонения от данного состава смеси приближают вязкость системы к вязкости чистых компонентов. Минимум вязкости обязан компактным структурам стереокомплексов. Это подтверждается данными по изменению оптической анизотропии растворов смесей ИПММА и СПММА [4, 17]. Впервые Ликвори с сотр. [2] было показано, что стереокомплексы СПММА и ИПММА, полученные при высушивании смеси, дают дифракционную картину рентгеновых лучей, типичную для кристаллических образований. По-видимому, минимум вязкости на кривых η_{ud}/c — состав смеси и соответствует сохранению в растворах таких регулярно построенных образований из макромолекул разных стереоформ. Минимум вязкости наблюдается в этилацетате и бутилацетате (рис. 2, а, кривые 5, 6; рис. 2, б, кривые 1, 4, 5), а по данным работ [1, 2, 16] — в диметилформамиде и тетрагидрофуране, в то время как в ацетоне (рис. 2, а, кривая 3) и толуоле [13] наблюдается максимум. В этилацетате при 40° зависимость η_{ud}/c от состава смеси довольно своеобразна: имеет место изменяющийся

характер экстремумов. Можно предположить, что это вызвано существенной перестройкой надмолекулярной структуры раствора при определенных условиях. Подтверждением этому являются данные по зависимости $[\eta]$ от состава смеси в этилацетате, представленные на рис. 3, а. Минимум $[\eta]$ при 25° , соответствующий составу смеси АПММА : ИПММА = 7 : 3, переходит в максимум при температуре 40° . По-видимому, возрастание температуры, приводящее к улучшению качества растворителя, влияет на компактность стереокомплексов в растворе. Структура ассоциатов с повышением температуры становится более рыхлой и нестабильной, что и способствует увеличению вязкости. Подтверждением метастабильности комплексов в толуоле служат калориметрические исследования Бироса с сотр. [18]. С учетом влияния качества растворителя на компактность стереокомплексов становится понятным различный характер экстремумов зависимости η_{ud}/c от состава смеси в различных растворителях.

Несомненный интерес представляет зависимость $[\eta]$ растворов ИПММА-3 от температуры, представленная на рис. 3, б. В то время как $[\eta]$ ИПММА-3 в хлороформе практически постоянна в широком интервале температур, в этилацетате наблюдается сложный характер зависимости $[\eta]$. Полученные данные указывают прежде всего на существенную разницу структуры ИПММА в этилацетате и хлороформе. Возможно именно это и ответственно за различную ассоциируемость макромолекул АПММА и ИПММА в хлороформе и этилацетате, что отражено данными рис. 2, а. Подробные исследования показали, что уменьшение $[\eta]$ ИПММА в этилацетате происходит в довольно узком температурном интервале (25 – 30°), что может быть приписано конформационному переходу макромолекул. В том же температурном интервале наблюдали резкое уменьшение невозмущенных размеров макромолекул АПММА в ацетоне и диоксане [19].

Учитывая обнаруженные Кусаковым и др. [7, 8] стереокомплексы в ИПММА и их возможное влияние на стереокомплексообразование между ПММА разных стереоформ, влияние природы растворителя и температуры можно усматривать также в их способности влиять на стереоблокочную структуру ИПММА в растворе. С этих позиций отрицательными для стереокомплексообразования будут любые условия, при которых нарушается благоприятная для стереокомплексообразования вторичная структура макромолекул. В частности, не обнаруженное рядом авторов образование комплексов может быть связано с повышенными температурами исследований.

Комплексообразование макромолекул ПММА разных стереоформ является кооперативным процессом, требующим как определенного числа синдиопоследовательностей в АПММА [15], так и определенной длины цепи. Нами показано, что уменьшение ММ образцов неблагоприятно оказывается на комплексообразовании в смеси. Так, например, сравнение кривых 6 и 7 (рис. 2, а), а также кривых 4, 5 (рис. 2, а) и 4 (рис. 2, б) показывает, что уменьшение ММ обоих или одного из образцов приводит к исчезновению экстремума на зависимости η_{ud}/c от состава смеси.

При увеличении общей концентрации раствора в смесях происходит, по-видимому, стыковка большого числа изо- и синдиотактических единиц макромолекул, что способствует образованию пространственной сетки и гелеподобной структуры раствора. Для исследуемых нами образцов застудневание концентрированных растворов ($c \sim 2\%$) при комнатной температуре наблюдалось в ацетоне, толуоле, этилацетате, бутилацетате и диметилформамиде. Количественные характеристики студней смесей АПММА и ИПММА являются предметом других сообщений.

Авторы выражают глубокую благодарность Ю. Г. Кряжеву за внимание и постоянный интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.M. Liquori, M. D. Alagni, M. Savino, Nature, 206, 358, 1965.
2. A. M. Liquori, de Santis Savino, M. D. Alagni, J. Polymer Sci., B4, 943, 1966.
3. Ф. П. Григорьева, Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., А9, 580, 1967.
4. 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., А12, 2103, 1970.
5. S. Fujishige, P. Goeldi, H. G. Elias, J. Macromolec. Sci., A5, 1011, 1971.
6. Л. И. Шаховская, Н. П. Титова, Л. В. Краева, Высокомолек. соед., Б17, 620, 1975.
7. C. Ryan, P. Flescher, J. Phys. Chem., 69, 3384, 1965.
8. М. М. Кусаков, А. Ю. Кошевник, Л. И. Мекеницкая, Л. М. Шульпина, Ю. Б. Америк, Л. К. Голова, Высокомолек. соед., Б15, 150, 1973.
9. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., 2, 1042, 1960.
10. А. Вайсбергер, Э. Прескауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
11. Л. И. Шаховская, Л. В. Краева, Высокомолек. соед., Б18, 840, 1976.
12. R. Buter, Y. Y. Tan, G. Challa, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 2975, 1973.
13. W. Borchard, M. Pyrlik, G. Rehage, Makromolek. Chem., 145, 169, 1971.
14. H. Z. Liu, K. J. Liu, Macromolecules, 1, 157, 1968.
15. J. Spevacek, B. Schneider, Makromolek. Chem., 175, 2939, 1974.
16. Г. А. Андреева, А. В. Меркуриева, Л. А. Федорова, Высокомолек. соед., А18, 702, 1976.
17. Л. И. Мекеницкая, Л. К. Голова, Ю. Б. Америк, Высокомолек. соед., А18, 1799, 1976.
18. J. Biros, Z. Masa, J. Pouchly, Europ. Polymer J., 10, 629, 1974.
19. A. Dondos, H. Benoit, Compt. rend., C271, 1055, 1970.

УДК 541.64:596.711

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДВУОКИСЬЮ МАРГАНЦА

Минкин В.С., Аверко-Антонович Л.А., Нефедьев Е.С.,
Рубанов В.Е., Ягфаров М.Ш., Кирпичников П.А.

Наиболее распространенным вулканизующим агентом полисульфидных олигомеров является двуокись марганца [1,2], применяемая в промышленности в виде вулканизующей пасты № 9. В ее состав входит значительное количество пластификатора — дибутилфталата, роль которого в процессе формирования сетки из полисульфидных олигомеров до сих пор не изучена. В настоящей работе мы попытались оценить влияние дибутилфталата на параметры образующейся полимерной сетки и молекулярную подвижность вулканизаторов полисульфидных олигомеров.

В работе был использован промышленный полисульфидный олигомер, имеющий следующие характеристики: содержание SH-групп 2,33%; содержание общей серы 38,7%; содержание золы 0,03%; вязкость при 25° 17,3 пас.; n_D^{25} 1,5777.

В качестве вулканизующих агентов применяли двуокись марганца в виде порошка и в виде промышленной вулканизующей пасты № 9 (с содержанием основного вещества 40%), в состав которой кроме двуокиси марганца входит дибутилфталат, стеариновая кислота и аэросил-175. Для ускорения процесса вулканизации использовали дифенилгуанидин в количестве 1 вес.ч. на 100 вес.ч. олигомера. Расчет необходимого количества вулканизующего агента производился по формуле, приведенной в работе [3].