

УДК 541.64:532.77

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ
СТЕРЕОКОМПЛЕКСОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА*Мекеницкая Л. И., Америк Ю. Б., Голова Л. Е.*

Исследованы концентрационные и температурные зависимости приведенной вязкости стереокомплексов полиметилметакрилата в разбавленных растворах при концентрациях, исключающих образование пространственных сеток. Показано, что гидродинамическое поведение частиц стереокомплексов с массовым соотношением смешиваемых компонентов — синдиотактического и изотактического ПММА, равным 1 : 1 и 2 : 1, в неполярных растворителях подобно поведению суспензии сплошных невзаимодействующих частиц. В полярном растворителе частицы стереокомплекса взаимодействуют между собой, образуя ассоциаты. Возможность образования ассоциатов и их устойчивость зависит от температуры, полярности и термодинамического качества растворителя, а также от соотношения смешиваемых стереоизомерных компонентов.

При исследовании стереокомплексов ПММА, образующихся при смешении растворов стереоизомерных форм полимера — изотактического (I) и синдиотактического (S) ПММА нередко наблюдается расхождение в экспериментальных данных ряда исследователей и трактовке полученных результатов. В частности, в работах [1—4] на основании вискозиметрических измерений авторы приходят к неадекватным заключениям о влиянии температуры, соотношения стереоизомеров, природы растворителя и других факторов на процесс формирования и свойства стереокомплексов в растворе. Это в значительной степени можно объяснить использованием растворов высокой концентрации, при которой велика вероятность образования сплошной пространственной сетки. Природа растворителя при этом может определять как вероятность возникновения сетчатых структур, так и скорость их образования. Свойства сетчатых структур зависят от многих факторов и могут меняться во времени. О многообразии возникающих структур в процессе формирования стереокомплексов после смешения компонентов свидетельствуют проведенные нами измерения зависимости приведенной вязкости от времени. На рис. 1 в виде примера приведена зависимость η_{sp}/c от времени для различных концентраций стереокомплекса состава S : I = 2 : 1 в растворах толуола. Кривые, соответствующие концентрации формирующегося стереокомплекса более 1%, характеризуются резким возрастанием величины приведенной вязкости во времени (кривые 6, 7). В растворах с концентрацией меньше 0,75% (кривые 1—5) наблюдается уменьшение приведенной вязкости во времени. По-видимому, для данной системы (растворитель — толуол, изотактический ПММА, $M_n=0,8 \cdot 10^6$, синдиотактический ПММА, $M_n=0,5 \cdot 10^6$) точка гелеобразования c_g находится в области концентраций $1 > c_g > 0,75$. Для семейства кривых с $c < c_g$ относительное изменение приведенной вязкости во времени возрастает с приближением концентрации к c_g . Таким образом, при высоких концентрациях $c > c_g$ в системе образуются непрерывные сетки. Формирование структур стереокомплекса, состоящих из синдиотактических и изотактических цепей, взаимодействует

вующих подобно комплементарным цепям полинуклеотидов, по-видимому, маловероятно. Напротив, при концентрации полимера $c < c_g$ образование непрерывных макрогелей, очевидно, исключается и возрастает относительная вероятность взаимодействия изотактических и синдиотактических макромолекул, приводящих к образованию частиц стереокомплекса. Для изучения структурных особенностей этих частиц следует, очевидно, проводить исследования в разбавленных растворах.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные относительно температурной и концентрационной зависимости приведенной и характеристической вязкости стереокомплексов ПММА в разбавленных растворах в различных растворителях.

Для получения стереокомплекса был использован высокомолекулярный изотактический ПММА, синтезированный полимеризацией метилметакрилата в растворе толуола в присутствии PhMgBr с $M_w = 5,5 \cdot 10^6$ ($[\eta]_0^{30} = 2,6 \text{ дL/g}$ в толуоле) и содержанием изотактических триад 96% [5]. Синдиотактический ПММА характеризуется M_w , равной $0,04 \cdot 10^6$ ($[\eta]_0^{30} = 0,1 \text{ дL/g}$ в толуоле), содержание синдиотактических триад 77% [4]. M_w стереокомплекса, образующегося при смешении растворов изотактического и синдиотактического ПММА, в несколько раз превышала массу исходных стереокомпонентов ПММА [1, 4].

В качестве растворителей, в которых образуются стереокомплексы, использовали толуол, диметилформамид и диоксан, отличающиеся как термодинамическим качеством, так и полярностью. Неполярный толуол ($\mu = 0,3 - 0,4 \text{ Дебая}$) [6] и полярный диметилформамид ($\mu = 3,8 \text{ Дебая}$) [6] относительно образующихся в них стереокомплексов ПММА являются плохими растворителями [4, 7]. Диоксан ($\mu = 0,45 \text{ Дебая}$) [6], так же как и толуол, является неполярным растворителем. Более низкая температура плавления стереокомплекса в растворе диоксана (63°) по сравнению с раствором в толуоле (103°) и диметилформамиде (83°) позволяет считать его лучшим растворителем.

Характеристическую вязкость определяли из измерений кинетической вязкости при различных скоростях сдвига с экстраполяцией данных к нулевому значению градиента скорости g . Концентрация раствора не превышала $0,2 \text{ г/дL}$. Измерения проводили через 72 часа после смешения компонентов при температурах 30, 50 и 70, а также после охлаждения растворов при исходной температуре 30° .

На рис. 2 приведена зависимость приведенной вязкости растворов от концентрации в толуоле при соотношениях весовой доли синдио- и изотактического ПММА 1 : 1, 2 : 1, 1 : 2. Стереокомплекс с соотношением S : I = 1 : 1 по данным оптической анизотропии характеризуется максимальной упорядоченностью структуры [8]. Стереокомплекс с соотношением S : I = 2 : 1 обладает максимальной молекулярной массой [1, 4]. Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что в разбавленных растворах толуола при соотношении компонентов S : I, равном 1 : 1 и 2 : 1, приведенная вязкость практически не зависит от концентрации стереокомплекса в растворе, т. е. гидродинамическое поведение растворов стереокомплекса подобно поведению суспензии сплошных невзаимодействующих частиц. Для растворов с соотношением S : I = 1 : 2 отсутствует также и температурная зависимость приведенной вязкости в исследуемом интервале температур (рис. 2). Для растворов стереокомплекса с соотношением S : I = 1 : 2 наблюдается зависимость $(\eta_{sp}/c)_{g \rightarrow 0} = f(c)$, как для цепных молекул, хотя величина характеристической вязкости $[\eta]_0 = (\eta_{sp}/c)_{g \rightarrow 0}$

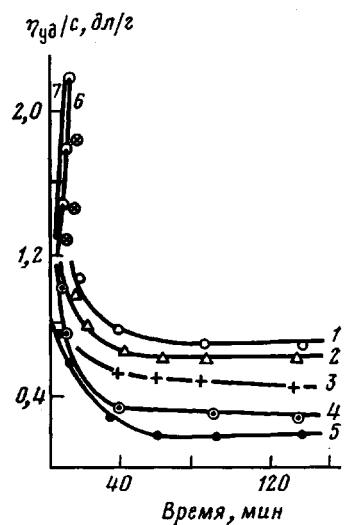


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c от времени при концентрациях формирующегося стереокомплекса ПММА S : I = 2 : 1; c , г/дл: 0,35 (1); 0,4 (2); 0,45 (3); 0,5 (4); 0,75 (5); 1,0 (6); 1,1 (7)

этого стереокомплекса и стереокомплекса с соотношением S:I=1:1 совпадают.

Данные, приведенные на рис. 3, а также кривые 2 на рис. 2 иллюстрируют влияние природы растворителя на гидродинамическое поведение частиц стереокомплекса S:I=1:1 в указанном интервале температур. Для растворов этого стереокомплекса в неполярном, хорошем растворителе — диоксане — концентрационный ход зависимости приведенной вязкости при 30° такой же, как и для растворов обычных цепных молекул. Однако при более высокой температуре (выше 50°) зависимость приведенной вязкости от концентрации отсутствует, как и для растворов в неполярном растворителе — толуоле при такой же и более низкой температуре (рис. 2). Эти результаты можно объяснить образованием в рас-

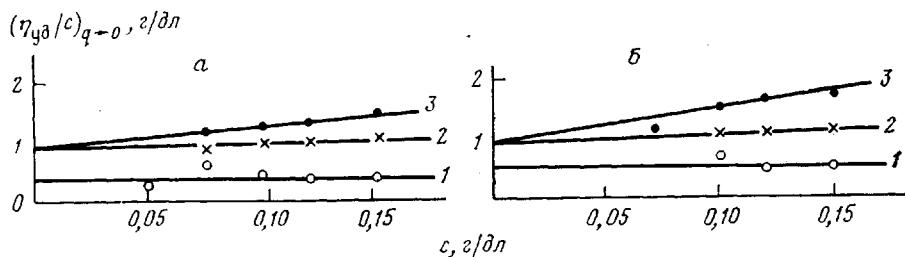


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости растворов в толуоле стереокомплексов ПММА с различным соотношением компонентов от концентрации при 30 (а) и 70° (б); S:I=2:1 (1); 1:1 (2); 1:2 (3)

творе диоксана неустойчивых ассоциатов из частиц стереокомплекса, которые при повышении температуры легко разрушаются и составляют систему невзаимодействующих частиц. В ДМФ — относительно плохом, но полярном растворителе — наблюдается обычное изменение приведенной вязкости от концентрации. Полученные данные свидетельствуют о том, что гидродинамическое поведение частиц стереокомплексов в растворе в значительной степени определяется полярностью растворителя.

В таблице приведены значения характеристической вязкости для стереокомплекса ПММА состава S:I=1:1 в интервале температуры 30—70°, а также после последующего охлаждения растворов при исходной температуре 30° в растворах ДМФ, толуола и диоксана. Величина $[\eta]$ для стереокомплекса в растворе ДМФ значительно понижается в ин-

Характеристическая вязкость $[\eta]_0$ ($\text{с.м}^3/\text{г}$) стереокомплексов ПММА состава S:I = 1:1 и 2:1 в разных растворителях при различных температурах

Растворитель	T, °C			
	30	50	70	30 (охлаждение от 70°)
S : I = 1 : 1				
ДМФ	175	100	105	175
Толуол	110	—	105	110
Диоксан	435	250	225	215
S : I = 2 : 1				
ДМФ	115	111	135	115
Толуол	065	—	077	075
Диоксан *	106	122	123	—

* В этом случае для получения стереокомплекса в диоксане был использован изотактический ПММА с меньшей молекулярной массой ($M_\eta=2,6 \cdot 10^6$).

тервале 30—50°, дальнейшее повышение температуры уже не приводит к изменению величины $[\eta]_0$. После охлаждения раствора до исходной температуры $[\eta]_0$ принимает исходное значение. Уменьшение величины $[\eta]_0$ с повышением температуры не может быть вызвано разрушением частиц стереокомплекса, представляющих собой компактные группировки из изо- и синдиотактических макромолекул, характеристическая вязкость которых меньше вязкости исходного изотактического ПММА. В подобном случае с повышением температуры наблюдалось бы повышение $[\eta]_0$. Отмеченное изменение $[\eta]_0$ стереокомплекса в ДМФ можно, по-видимому, объяснить формированием из частиц стереокомплекса ассоциатов, которые распадаются около 50° и образуются вновь при охлаждении растворов до исходной температуры. Для растворов исследуемого стереокомплекса в толуоле зависимость величины $[\eta]_0$ от температуры не на-

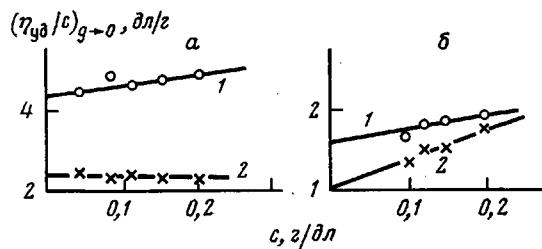


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости стереокомплекса ПММА с соотношением компонентов S:I=1:1 от концентрации в диоксане (а) и диметилформамиде (б) при 30 (1) и 70° (2)

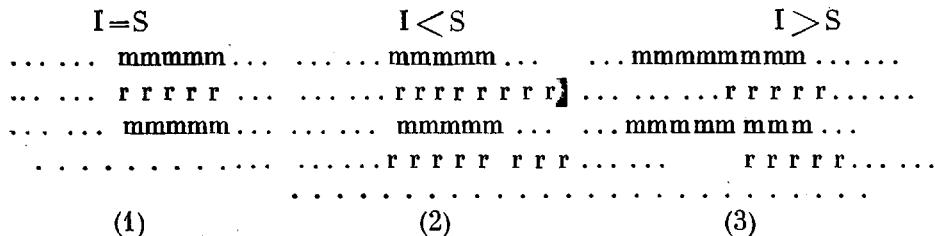
блюдается. По-видимому, в этом растворителе формирование ассоциатов не происходит. Характерно, что значения $[\eta]_0$ в толуоле и в ДМФ после 50°, т. е. после разрушения ассоциатов, совпадают. Изменение величины $[\eta]_0$ с температурой, наблюдаемое в растворах стереокомплекса в диоксане, указывает на образование неустойчивых ассоциатов, которые при нагревании до 50° разрушаются, а при охлаждении до исходной температуры вновь не образуются. Сами частицы стереокомплекса за счет хорошего качества растворителя в этом случае значительно более рыхлые.

Для стереокомплексов с большим относительным содержанием синдиотактического полимера (S:I=2:1) зависимость $[\eta]_0$ от температуры (таблица) указывает, что в растворах этого стереокомплекса ассоциация частиц практически не происходит. В интервале 50—70° наблюдается возрастание $[\eta]_0$, что может быть вызвано набуханием частиц в растворе или изменением их формы, но отнюдь не их разрушением. Стабильность структуры этого стереокомплекса была показана в работе [8] по данным исследования оптической анизотропии растворов в интервале температур 30—80°.

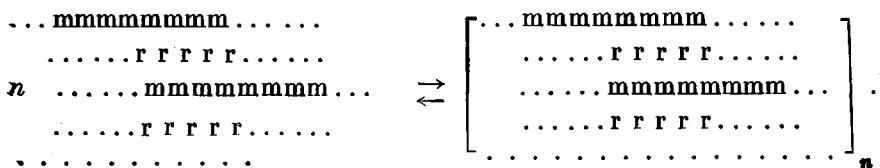
Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что одним из факторов, определяющих возможность образования в растворе устойчивых ассоциатов из частиц стереокомплексов, является полярность растворителя. При этом можно предположить, что причина их возникновения — гидрофобное взаимодействие неполярных групп в полярной среде.

Наблюдаемые особенности гидродинамического поведения ассоциированных частиц стереокомплекса, как и сам факт их ассоциации, могут в какой-то степени определяться и соотношением S:I. Как было показано ранее [1, 4], стереокомплекс, формирующийся при взаимодействии синдиотактических (rrgg) и изотактических (mmmm) цепей, действительно образует компактные структуры. Можно предположить, что в зависимости от соотношения компонентов формируются три сорта частиц стереокомплекса, которые схематически можно изобразить следующим

образом:



Вероятность ассоциации частиц стереокомплекса стехиометрического состава должна быть мала, так как отсутствуют свободные участки цепей (ggg) и (mmm) конфигурации. Значительное взаимодействие между цепями с высоким содержанием синдиотактических триад также отсутствует. Поэтому частицы структуры (2) с компактным ядром стереокомплекса, обрамленным свободными синдиотактическими цепями также не должны ассоциировать в используемых растворителях. Напротив, частицы (3), состоящие из компактных ядер стереокомплекса, обрамленных изотактическими цепями, могут проявлять склонность к ассоциированию, так как цепи изотактического ПММА образуют ассоциаты в некоторых растворителях [7]. В результате частицы стереокомплекса состава $S : I < 1$ могут образовывать линейные или разветвленные ассоциаты по схеме



Этим обстоятельством, по-видимому, объясняется ход кривых на рис. 2 для стереокомплексов различного состава.

В свете полученных экспериментальных данных следует отметить, что вискозиметрические исследования стереокомплексов не всегда могут дать четкое представление о прочности и свойствах стереокомплексов, так как при смешении растворов синдиотактического и изотактического ПММА может происходить два процесса: образование частиц стереокомплексов и образование ассоциатов из частиц стереокомплексов.

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

Поступила в редакцию
7 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Liquori, M. Savino, M. D'Alagni, J. Polymer Sci., B4, 943, 1966.
2. R. Chiang, J. J. Burke, J. O. Threlkeld, T. A. Orofino, J. Phys., 70, 3591, 1966.
3. H. L. Liu, Kang-Gen Liu, Macromolecules, 1, 157, 1968.
4. А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Л. И. Мекеницкая, О. В. Орлова, А. А. Пасынская, Э. Ф. Разумовская, Л. М. Шульпина, Высокомолек. соед., A12, 2103, 1970.
5. T. Kodama, F. Ige, K. Nakaruka, Chem. High Polymer, 22, 225, 1965.
6. О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Тарновский, Справочник по дипольным моментам, «Высшая школа», 1971, стр. 83.
7. М. М. Кусаков, А. Ю. Кошевник, Л. И. Мекеницкая, Л. М. Шульпина, Ю. Б. Америк, Л. К. Голова, Высокомолек. соед., B15, 150, 1973.
8. М. М. Кусаков, Л. И. Мекеницкая, Высокомолек. соед., B15, 213, 1973.

STRUCTURING IN DILUTE SOLUTIONS OF POLYMETHYL
METHACRYLATE STEREOCOMPLEXES

Mekenitskaya L. I., Amerik Yu. B., Golova L. K.

S u m m a r y

The concentration and temperature dependences of the reduced viscosity of polymethyl methacrylate stereocomplexes are studied in dilute solutions at the concentrations eliminating the formation of three-dimensional networks. It is shown that the hydrodynamical behavior of stereocomplex particles with the mass relation of mixed components, syndiotactic and isotactic polymethyl methacrylate, equal to 1:1 and 2:1 in nonpolar solvents, is similar to the behavior of a suspension of solid noninteracting particles. In the polar solvent the stereocomplex particles interact between themselves with the formation of associates. A possibility to form associates and their stability depend on temperature, polarity and thermodynamical quality of solvent, as well as on the relation of mixed stereoisomeric components.
