

УДК 541.64:546.47

ОСОБЕННОСТИ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СОРБЦИИ $ZnCl_2$
НА МАКРОМОЛЕКУЛАХ ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Боронина О. В., Касакин В. А., Лачинов М. Б.,
Зубов В. П., Кабанов В. А.*

Методами светорассеяния и равновесного диализа исследованы процессы избирательной сорбции $ZnCl_2$ макромолекулами полибутилметакрилата в бинарных смесях бутилметакрилат — $ZnCl_2$ различного состава. Показано, что до некоторой концентрации $ZnCl_2$ средняя концентрация $ZnCl_2$ в объеме макромолекулярных клубков равна средней концентрации комплексобразователя в растворе, т. е. параметр избирательной сорбции $\beta=0$. Затем с ростом $[ZnCl_2]$, β становится отрицательным. После «пороговой» концентрации $[ZnCl_2]$: бутилметакрилат=0,15 наблюдается рост избирательной сорбции в этой области концентраций $ZnCl_2$. Взаимодействие $ZnCl_2$ с макромолекулами полибутилметакрилата сопровождается изменением стерического параметра и термодинамического качества растворителя. Обсуждается возможный механизм взаимодействия $ZnCl_2$ с полимерными клубками.

Ранее при исследовании поведения ПММА в бинарных смесях ММА — $ZnCl_2$ различного состава нами было показано, что в системе наблюдается избирательная сорбция комплексобразователя $ZnCl_2$ на макромолекулах ПММА, имеющая необычный характер, обусловленный полимерной природой лиганда. До некоторой «пороговой» концентрации $ZnCl_2$ его средняя концентрация в растворе и в объеме, занятом полимерной молекулой, равны, что означает отсутствие каких-либо процессов избирательной сорбции. При увеличении концентрации комплексобразователя сверх «пороговой» наблюдали резкое увеличение концентрации $ZnCl_2$, связанного с макромолекулами ПММА (положительная избирательная сорбция) [1].

Данная работа посвящена исследованию особенностей комплексобразования и конформационных изменений макромолекул при их взаимодействии с комплексобразователем на примере системы полибутилметакрилат (ПБМА) — бутилметакрилат (БМА) — хлористый цинк.

ПБМА, полученный радикальной полимеризацией в присутствии перекиси лаурила в качестве инициатора, фракционировали методом дробного осаждения из 2%-ного раствора в ацетоне с использованием метанола в качестве осадителя. Молекулярные массы фракции ПБМА определяли при 25° вискозиметрически в растворе ацетона. Расчет проводили по формуле [2]: $[\eta]=1,84 \cdot 10^{-4} M^{0,62}$. Для исследования использовали фракции с молекулярными массами от 10^5 до $5 \cdot 10^5$.

БМА, предварительно высушенный над $CaCl_2$ и $LiAlH_4$, перегоняли в вакууме. Перегонный мономер содержал следы ингибитора, что предотвращало его самопроизвольную полимеризацию. $ZnCl_2$ обезвоживали перегонкой в вакууме при 500°. Приготовление растворов ПБМА в БМА с обезвоженным $ZnCl_2$ проводили в сухом боксе.

Методика исследования светорассеяния в бинарном растворителе и расчет коэффициента избирательной сорбции подробно описаны в работе [1] на примере системы ПММА—ММА— $ZnCl_2$. Расчет истинных вторых вириальных коэффициентов проводили по формуле [3]

$$A_2 \text{ ист} = \frac{M_{\text{каж}}}{M_{\text{ист}}} A_2 \text{ каж}$$

Равновесный диализ проводили в диализаторе, состоящем из двух стеклянных цилиндров, разделенных полупроницаемой мембраной Sartorius Membranfilter с диаметром пор 50 Å. Во всех случаях равновесие устанавливалось через ~двое суток. Коэффициент избирательной сорбции $\beta = -du_1/dc$ (u_1 — объемная доля $ZnCl_2$ в смешанном растворителе (БМА— $ZnCl_2$); c — концентрация полимера, в g/dl , β — коэффициент избирательной сорбции, представляющий изменение объемной доли хорошего растворителя в объеме при увеличении концентрации полимера, рассчитывают по формуле [4]

$$\beta = \frac{(\partial n/\partial c)_\mu - (\partial n/\partial c)_{u_1}}{\partial n/\partial u_1},$$

где $(\partial n/\partial c)_{u_1}$ — инкремент показателя преломления раствора при постоянной концентрации компонентов смеси растворителей; $(\partial n/\partial c)_\mu$ — инкремент показателя преломления раствора при постоянных химических потенциалах компонентов смеси растворителей, т. е. при диализном равновесии между раствором полимера и смесью растворителей соответствующего состава; $(\partial n/\partial u_1)$ — инкремент показателя преломления смеси растворителей.

Среднее число молекул растворителя ΔN , избирательно сорбируемых звеньями полимерной цепи, рассчитывается, согласно работе [5], по формуле

$$\Delta N = \beta M_0/V_1,$$

где M_0 — молекулярная масса мономерного звена цепи, V_1 — молекулярный объем растворителя.

Вискозиметрические исследования проводили при помощи вискозиметра Уббе-лоде. Стерический фактор макромолекул ПБМА рассчитывали по методу Штокмайера — Фиксмана [6]

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = K_0 + 0,51B\Phi_0 M^{1/2},$$

где $B = \beta/M_c^2$ (β — исключенный объем сегмента; M_c — молекулярная масса сегмента макромолекулы), M — молекулярная масса полимера; Φ_0 — постоянная Флори, равная $2,87 \cdot 10^{21}$ моль⁻¹; K_0 — коэффициент уравнения Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = KM^\alpha$ для θ -растворителя; $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимера в бинарном растворителе.

Из величины K_0 определяли стерический фактор σ , характеризующий заторможенность внутреннего вращения, по уравнению

$$\sigma = \frac{M_0^{1/2} K_0^{1/2}}{3,08 \cdot 10^{-8} \Phi^{1/2}}$$

Величину удельного парциального объема \bar{v} ПБМА в растворе БМА— $ZnCl_2$ разных концентраций определяли пикнометрически в бикапиллярном dilatометре (диаметр капилляра ~0,7 мм) с объемом 7,39 мл. Расчет проводили по формуле

$$\bar{v} = \frac{1}{\rho} \left(1 - \frac{1-\gamma}{m} \cdot \frac{\Delta m}{\gamma} \right),$$

где ρ — плотность раствора, γ — весовая доля вещества, m — вес раствора, Δm — разность весов раствора и растворителя.

Изменение состава растворителя внутри полимерных клубков $\Delta v_1 = (v_{12} - v_{11})$ (v_{11} , v_{12} — объемные доли $ZnCl_2$ вне и внутри полимерного клубка соответственно), обусловленное избирательной сорбцией $\Delta v_1 = \beta([\eta]/2,5 - \bar{v})^{-1}$, вычислено с привлечением данных по характеристической вязкости и удельным парциальным объемам полимера в смешанном растворителе [7].

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости светорассеяния $Kc/R_0 = f(c)$ в смесях БМА— $ZnCl_2$ с различным содержанием $ZnCl_2$. Как видно из рисунка, полученные зависимости линейны во всем интервале концентраций полимера. Это указывает на то, что при разбавлении растворов ПБМА, во-первых, не наблюдается процессов ассоциации или диссоциации при различном содержании $ZnCl_2$ в исследуемой системе и, во-вторых, при изменении соотношения $[ПБМА] : [ZnCl_2]$, где $[ПБМА]$ — концентрация полимера, в основных молях, число молекул $ZnCl_2$, связанных с цепочкой полимера, в среднем остается постоянным. В противном случае наблюдалось бы отклонение от линейной зависимости $K \cdot c/R_0$ от c .

Из зависимостей $K \cdot c/R_0$ от c рассчитаны кажущиеся M_w как ПБМА для различных концентраций $ZnCl_2$ в системе, значения которых приведены

в таблице. Как видно, увеличение концентрации $ZnCl_2$ приводит к сложной картине изменения кажущейся молекулярной массы полимера. До концентрации соответствующей $[ZnCl_2] : [BMA] = 0,07$ кажущаяся молекулярная масса не изменяется при увеличении концентрации $ZnCl_2$, дальнейший рост содержания $ZnCl_2$ в растворе до $[ZnCl_2] : [BMA] = 0,15$ приводит к падению молекулярной массы, и, наконец, при $[ZnCl_2] : [BMA] > 0,15$ наблюдается увеличение молекулярной массы полимера с ростом концентрации $ZnCl_2$.

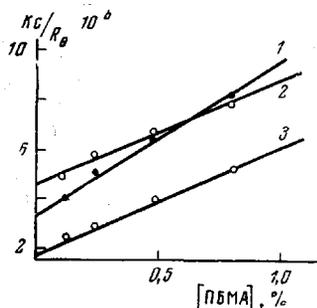


Рис. 1

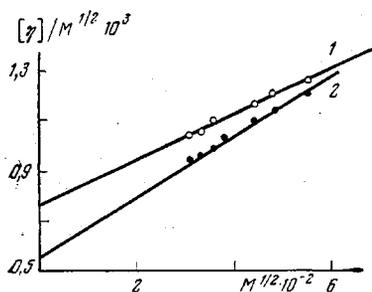


Рис. 3

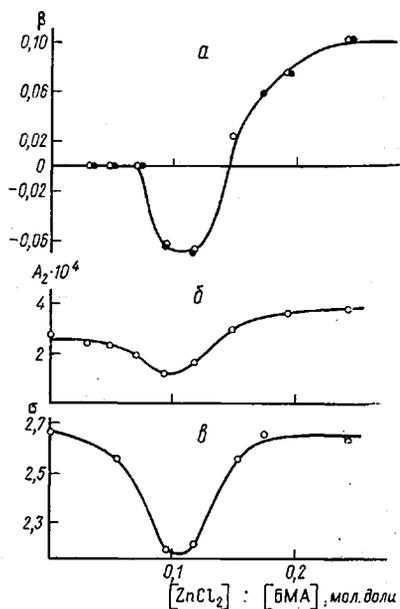


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $K \cdot c/R_{90}$ от концентрации ПБМА в смесях БМА - $ZnCl_2$ $[ZnCl_2] : [BMA] = 0$ (1); 0,166 (2); 0,242 мол. доли (3)

Рис. 2. Зависимости коэффициента избирательной сорбции β (а), второго вириального коэффициента A_2 (б) и стерического параметра σ (в) растворов ПБМА в бинарном растворителе БМА - $ZnCl_2$ от состава растворителя

Рис. 3. Экстраполяция Штокмайера - Фиксмана: 1 - $[ZnCl_2] : [BMA] = 0,117$; 2 - $[ZnCl_2] : [BMA] = 0,154$ мол. доли

При использовании истинных инкрементов показателя преломления в расчетах на основании данных светорассеяния молекулярная масса оказывается не зависящей от состава растворителя и равной молекулярной массе ПБМА, определенной в однокомпонентном растворителе (таблица). Таким образом, изменение кажущейся молекулярной массы ПБМА указывает на появление избирательной сорбции $ZnCl_2$, одного из компонентов двухкомпонентного растворителя БМА - $ZnCl_2$, полимерными клубками.

Из значения кажущейся молекулярной массы рассчитан параметр β избирательной сорбции.

На рис. 2, а приведена зависимость β от концентрации $ZnCl_2$. В интервале молярных соотношений $[ZnCl_2] : [BMA]$ от 0 до 0,07 $\beta = 0$. Это означает, что средняя концентрация $ZnCl_2$ в объеме макромолекулы равна средней концентрации $ZnCl_2$ в растворе. При больших концентрациях $ZnCl_2$ $\beta < 0$ и средняя концентрация $ZnCl_2$ в объеме макромолекулы меньше средней концентрации в растворе, хотя при этом объемная доля молекул $ZnCl_2$, находящихся в полимерном клубке v_{12} при увеличении концентрации $ZnCl_2$, продолжает возрастать с ростом концентрации $ZnCl_2$ в растворе (таблица).

Наконец, при $[ZnCl_2] : [BMA] > 0,15$ наблюдается появление и рост избирательной сорбции, что свидетельствует о преимущественном связывании $ZnCl_2$ в этой области концентраций комплексообразователя макромолекулами ПБМА ($\beta > 0$). При $[ZnCl_2] : [BMA]$, равной 0,24, концентрация $ZnCl_2$ в объеме полимерных клубков достигает своего максимального значения и в дальнейшем заметно не меняется.

Для подтверждения сделанного вывода о характере взаимодействия $ZnCl_2$ с макромолекулами ПБМА значения β в этих системах были также определены при помощи другого независимого метода равновесного диализа.

Результаты исследования светорассеяния и равновесного диализа растворами ПБМА ($M_w = 30,3 \cdot 10^4$) в смеси БМА - $ZnCl_2$ *

[ZnCl ₂] [БМА] в раство- ре	$\frac{dn}{dc}$ по диализу	$\bar{M}_{\text{экаж}} \cdot 10^{-4}$	$\frac{dn}{dc}$ после диализа	$\bar{M}_{\text{ист}} \cdot 10^{-4**}$	$\beta, \text{ мл/г}$		ΔN	v_{12}	$A_2^{\text{ист}} \cdot 10^3, \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{моль}$
					светорас- сеяние	равноес- ный диализ			
0	0,0520	30,3	—	30,3	0	—	0	—	0,280
0,031	0,0509	30,3	0,0509	30,3	0	0	0	—	0,238
0,048	0,0469	30,3	0,0469	30,3	0	0	0	—	0,238
0,069	0,0442	31,3	0,0442	31,3	0	0	0	—	0,200
0,093	0,0428	21,7	0,0362	30,3	-0,0625	-0,0631	—	0,027	0,120
0,116	0,0442	21,7	0,0375	30,1	-0,0645	-0,0640	—	0,0326	0,170
0,148	0,0389	35,7	—	—	0,025	—	8	0,042	0,300
0,193	0,0335	47,6	0,0415	31,0	0,075	0,0765	23	—	0,365
0,242	0,0309	55,6	0,0415	30,8	0,1016	0,1013	30	—	0,387

* $\frac{dn}{dc} = 0,1046 \text{ см}^{-1}$.

** $\bar{M}_{\text{ист}}$ рассчитана с использованием $\frac{dn}{dc}$ после равновесного диализа.

лиза. Необходимость в такой проверке особенно очевидна для растворов с высоким содержанием $ZnCl_2$, где, как следует из таблицы, значения инкремента показателя преломления $(\frac{dn}{dc})_{\text{экаж}}$ малы, что может привести к значительным ошибкам в определении кажущихся молекулярных масс, а следовательно и величин β . Зависимость β от концентрации $ZnCl_2$, определенная методом равновесного диализа, приведена в таблице. Как видно из таблицы, значения β , определенные как методом светорассеяния, так и методом равновесного диализа, в пределах ошибки эксперимента совпадают, что указывает на достоверность полученных результатов по определению параметров избирательной сорбции.

Взаимодействие макромолекулы ПБМА с $ZnCl_2$ приводит к изменению термодинамического качества растворителя, что находит отражение в зависимости второго вириального коэффициента от концентрации $ZnCl_2$ в растворе (рис. 2, б). Из рисунка видно, что с ростом содержания $ZnCl_2$ наблюдается уменьшение вторых вириальных коэффициентов от $A_2 = 0,280$ при $[ZnCl_2] : [BMA] = 0$ до $A_2 = 0,120$ при $[ZnCl_2] : [BMA] = 0,09$, из чего можно заключить, что в малых количествах $ZnCl_2$ выступает в роли осадителя по отношению к ПБМА. Дальнейшее увеличение содержания $ZnCl_2$ в растворе приводит к росту A_2 , и при концентрациях, соответствующих $[ZnCl_2] : [BMA] > 0,19$, A_2 стремится к предельному значению. Таким образом, из приведенных данных следует, что увеличение содержания $ZnCl_2$ в системе БМА - ПБМА - $ZnCl_2$ приводит к немоному изменению качества растворителя.

Можно было ожидать, что взаимодействие $ZnCl_2$ с цепями ПБМА будет сопровождаться и конформационными изменениями макромолекул. Конформационные изменения макромолекул при взаимодействии с $ZnCl_2$ были изучены вискозиметрически по методу Стокмайера - Фиксмана [6]. Преимущество этого метода заключается в том, что он позволяет судить о невозмущенных размерах макромолекул даже в тех случаях, когда исследование проводится при $A_2 > 0$.

Из этого следует, что реакция перекомплексования (схема А), т. е. реакция замещения мономерной молекулы в комплексе $M \cdots \cdots ZnCl_2 \cdots \cdots M$ на группу полимерной цепи не приводит к заметному изменению свободной энергии системы, а основности карбонильной группы в мономере и в мономерных звеньях ПБМА близки. Из сравнения рис. 2, а и 2, б видно, что в области $\beta=0$ невозмущенные размеры макромолекул малочувствительны к присутствию $ZnCl_2$ в растворе.

При увеличении концентрации сверх «пороговой» взаимодействие звеньев полимерной цепи с молекулой $ZnCl_2$ может не ограничиваться заменой одной молекулы растворителя звеном полимерной цепочки, а, по-видимому, протекает дальше. В результате этой реакции молекула $ZnCl_2$ оказывается координационно связанной с двумя звеньями полимерной цепи и в растворе выделяются две свободные молекулы БМА (схема В). При этом увеличивается общее число свободных молекул растворителя, что должно приводить к увеличению энтропии смешения полимер — растворитель. С другой стороны, образование такого комплекса с удаленными по цепи звеньями ПБМА (обратимая сшивка) сопровождается уменьшением конформационного набора макромолекул, а следовательно, и уменьшением их энтропии.

Отрицательное значение β , обнаруженное в области концентраций $ZnCl_2$ ($0,069 < [ZnCl_2] : [БМА] < 0,15$), указывает на то, что основной вклад в изменение суммарной энтропии системы вносит образование внутримолекулярных обратимых сшивок ($\Delta S_{\text{сумм}} < 0$). Об этом свидетельствует также уменьшение невозмущенных размеров цепочки ПБМА (рис. 2, б, схема В). Отрицательный коэффициент избирательной сорбции отнюдь не означает, что концентрация $ZnCl_2$ в объеме, занятом макромолекулой, уменьшается по сравнению с областью, где $\beta=0$. Напротив, как видно из таблицы, объемная доля $ZnCl_2$ в объеме макромолекулы продолжает возрастать, что, естественно, приводит к росту числа обратимых сшивок.

Наконец, в области $\beta > 0$ основной вклад в изменение энтропии системы ПБМА — БМА — $ZnCl_2$, по-видимому, вносит изменение энтропии смешения раствора. Действительно, как это было показано в [8], энтропия макромолекулы уменьшается не пропорционально числу сшивок, а существенно медленнее, в то время как конфигурационная энтропия системы в целом возрастает пропорционально числу молекул БМА, освободившихся в результате связывания $ZnCl_2$ с полимерной цепью.

Отсюда непосредственно вытекает, что при некоторой «пороговой» концентрации $ZnCl_2$ суммарное изменение энтропии системы будет больше нуля, что и приводит к преимущественному связыванию $ZnCl_2$ с полимерным лигандом. Избыточное число молекул $ZnCl_2$, связанное с полимером в области положительной избирательной сорбции, приведено в таблице.

Следует отметить, что в этой области концентраций $ZnCl_2$ наблюдается рост невозмущенных размеров цепочки и улучшение термодинамического качества растворителя для растворов ПБМА, комплексно связанного с $ZnCl_2$ в этой системе. Наблюдаемое явление может быть предметом отдельного исследования.

Таким образом, взаимодействие макромолекул ПБМА с $ZnCl_2$, выполняющим роль физического бифункционального сшивателя, приводит к достаточно сложным конформационным изменениям макромолекулы, что находит свое отражение в появлении как положительной, так и отрицательной избирательной сорбции бифункционального комплексобразования с полимерной цепочкой. Тем самым особенности комплексобразования ПБМА с $ZnCl_2$ определяются полимерной природой лиганда.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Касаикин, М. Б. Лачинов, Р. А. Симонян, О. В. Боронина, В. П. Zubov, В. А. Кабанов, *Высокомолек. соед.*, **B20**, 101, 1978.
2. R. Van Leemput, R. S. Stein, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 985, 1963.
3. H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **46**, 973, 1967.
4. L. Tuzar, J. Kratochvil, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, **32**, 335, 1967.
5. C. Strazielle, H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, **58**, 678, 1961.
6. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, **C 1**, 137, 1963.
7. R. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debye, J. R. McCartny, *J. Chem. Phys.*, **14**, 687, 1946.
8. И. И. Романцова, О. В. Ноа, Ю. А. Таран, А. М. Ельяшевич, Ю. Я. Готлиб, Н. А. Платз, *Высокомолек. соед.*, **A19**, 12, 1977.

FEATURES OF SELECTIVE $ZnCl_2$ SORPTION ON POLYBUTYL METHACRYLATE MACROMOLECULES

*Boronina O. V., Kasaikin V. A., Lachinov M. B.,
Zubov V. P., Kabanov V. A.*

Summary

The processes of selective $ZnCl_2$ sorption by polybutyl methacrylate macromolecules in binary mixtures butyl methacrylate $ZnCl_2$ of various composition, have been studied using light scattering and equilibrium dialysis methods. It was shown that up to a certain $ZnCl_2$ concentration, the average $ZnCl_2$ concentration in the volume of macromolecular coils is equal to the average concentration of complexing agent in the solution, that is the selective sorption parameter $\beta=0$. Further on, with the increase of $[ZnCl_2]$ the parameter β is becoming to be negative. After a «threshold» concentration $[ZnCl_2] : [butyl\ methacrylate]=0,15$ the growth of selective sorption was observed within this region of $ZnCl_2$ concentration. The interaction of $ZnCl_2$ with polybutyl methacrylate macromolecules is accompanied by the variation of steric parameter and thermodynamical quality of the solvent. The possible mechanism of the interaction between $ZnCl_2$ and polymeric coils was considered.