

54
A 88

Скоч.

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

На правах рукописи

С. В. БЕРЕЗА

“ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ
ПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
И Н.ЦЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ИХ СОПОЛИМЕРА”

(физическая химия 073)

Автореферат на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Алма-Ата 1968

16

СК

Работа выполнена в лаборатории физико-химии полимеров
Института химических наук АН Каз.ССР

Научные руководители:

Академик АН Каз.ССР
доктор химических наук РАХИКОВ С.Р.
Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник БЕЖТУРОВ В.А.

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических
наук, профессор ФРЕНЦЕЛЬ С.Я.
Доктор химических наук СУМАРКОВА Т.Н.
Кандидат химических наук БЕРГОЖИН Е.Е.

Диссертация направлена на отзыв на кафедру физической
химии Казахского Государственного Университета

Автореферат разослан " 8 " января 1968 г.

Защита диссертации состоится " " февраля 1968 г.
на заседании Ученого Совета Института химических наук
АН Каз.ССР, г.Алма-Ат, ул.Красная 106.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
института.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук

КУШНИКОВ Ю.А.

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
А88

Физико-механические свойства полимерных веществ, в частности высокая эластичность, связаны со строением макромолекул и надмолекулярной структурой. В блоке межмолекулярное взаимодействие столь велико, что по измеренным физическим свойствам полимера трудно судить о структурных особенностях составляющих его макромолекул. Поскольку молекулы полимера невозможно перевести в газообразную фазу без их деструкции, единственное средство удаления их друг от друга на достаточное расстояние - растворение в низкомолекулярном растворителе. Изучение свойств растворов должно давать (при экстраполяции к бесконечному разбавлению) сведения, относящиеся к "одной макромолекуле". При этом необходимо возможно более полно учитывать влияние как самого растворителя, так и взаимодействия полимерных молекул с окружающими молекулами растворителя.

Некоторые из важнейших методов исследования полимеров линейного строения (вискозиметрия, диффузия и седиментация, двойное лучепреломление) основаны на изучении гидродинамических свойств полимеров. Гидродинамические характеристики макромолекул, выражающие действия сил трения при движении в среде (растворителе), очень сильно зависят от размеров и формы, прилипаемых макромолекулами в растворе, и, кроме того, они сравнительно легко поддаются измерениям. Наиболее общеупотребительными величинами являются характеристическая вязкость $[\eta]$, коэффициент поступательного трения f , который получается из константы поступательной диффузии, и константа вращательной диффузии, измеряемая с помощью динамо-оптического эффекта. Самой простой измеряемой характеристикой является характеристическая вязкость $[\eta]$, однако она зависит не только от строения и размеров макромолекул, но и от при-

рода растворителя. Следует отметить, что гидродинамические свойства разветвленных макромолекул при рассмотрении их поступательного и вращательного трения отличаются.

Как известно, в процессах полимеризации и поликонденсации наряду с линейными макромолекулами образуются и разветвленные цепи. Определение числа ветвей в полимерной молекуле, их длины и распределения вдоль основной цепи является одной из важнейших проблем физико-химии полимеров, так как наличие разветвлений существенно влияет на свойства высокомолекулярных соединений, такие как: способность к кристаллизации, растворимость, термомеханические свойства.

Исследование разветвленности может быть также использовано при изучении процессов полимеризации в тех случаях, когда они сопровождаются разветвлением.

Одной из важных задач при решении проблемы разветвленности является получение разветвленных структур с известным числом ветвей, их длиной и распределением вдоль основной цепи, предпочтительно монодисперсных. Такими моделями могут служить привитые сополимеры.

В течении последних лет произошло значительное развитие техники приготовления привитых, статистических и блок-сополимеров. Изучение физико-химических свойств сополимеров представляет значительный интерес, так как большее число рассматриваемых параметров трудно поддается интерпретации в рамках известных положений для гомополимеров. При исследовании сополимеров необходимо рассматривать не только их строение, молекулярный вес, последовательность

присоединения отдельных мономерных единиц, но и поведение макромолекул сополимеров в различных растворителях, поведение отдельных звеньев (блоков-ветвей), составляющих макромолекулу сополимера, относительно используемых растворителей. С этой точки зрения представляется интерес изучения растворов сополимеров в смешанных растворителях.

Известные из литературы исследования статистических, привитых и блок-сополимеров в смешанных растворителях проводились в основном вискозиметрическим способом (иногда измерялись средние-квадратичные радиусы инерции) на нефракционированных образцах или отдельных фракциях; смешанный растворитель подбирался таким образом, что один из компонентов являлся хорошим растворителем для обеих составляющих сополимера, другой же - осадителем для одной из них. На основании полученных данных делался вывод о том, что свойства сополимеров значительно отличаются от свойств гомополимеров и даже сополимеров в индивидуальных растворителях. Изменение состава смеси вызывает значительные изменения конформации макромолекул, обогащение смеси селективным осадителем может даже вызвать агрегацию полимерных молекул с образованием структур, подобных мицеллярным.

Изучение конформации макромолекул в растворе на основании измерения вязкости отдельных фракций и нефракционированных образцов в смешанных растворителях не дает достаточно оснований говорить об изменениях конформации макромолекул. Наиболее определенно эти изменения характеризуют невозмущенные размеры и жесткость

полимерных цепей, для определения этих величин требуются не отдельные фракции, а целый ряд их для каждого исследуемого сополимера.

Целью данной работы являлось изучение конформационных изменений макромолекул фракций статистических сополимеров метилметакрилата и н.пентилметакрилата, отличающихся молярным соотношением исходных мономеров; характеристика невозмущенных размеров макромолекул с использованием величины K_0 , определяемой по методу Штокмайера - Фиксманна, и жесткости сополимерных цепей в зависимости от изменения состава смешанного растворителя; определение констант K и a в уравнении Марка-Куна-Хаувинна для исследуемых систем сополимер-смешанный растворитель.

Кроме того, интересно представлялось исследование высокомолекулярного полиметилметакрилата, так как в литературе имеются противоречивые данные относительно того, разветвлены ли макромолекулы этого полимера.

Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего 114 наименований.

В главе I дан краткий литературный обзор по разветвленным структурам и исследованию растворов сополимеров в смешанных растворителях. Часть обзора посвящена рассмотрению работ, касающихся изучения влияния разветвленности на характеристическую вязкость, константы Хаггинса K' и средне-квадратичный радиус инерции; другая - рассмотрению работ, относящихся к исследованию растворов сополимеров неогомогенного характера в смешанных растворителях.

Во второй главе даны характеристики и способы очистки основных применявшихся в работе исходных веществ и растворителей, способы получения полимеров и сополимеров; подробно описаны применявшиеся в работе методы исследования растворов полимеров: фракционирования дробным осаждением, вискозиметрия, определение молекулярных весов полимеров методом светорассеяния и методика подбора θ -растворителя.

Исследование разветвленности в высокомолекулярном полиметилметакрилате.

Полиметилметакрилат (ПММА) был получен методом свободно-радикальной полимеризации в блоке.

ПММА считается очень мало разветвленным полимером, это объясняется тем, что у него вдоль цепи имеет место слабая передача цепи, а на конце цепи находится очень активная группа. Однако в литературе имеются данные, указывающие на наличие заметной разветвленности у высокомолекулярного ПММА.

В настоящей работе были изучены свойства растворов этого полимера с молекулярным весом порядка $5 \cdot 10^6 - 30 \cdot 10^6$ методами светорассеяния и вискозиметрии.

Характеристические вязкости образцов ПММА измерялись в бензоле и θ -растворителе (метилэтилкетон : изопропанол 1:1), средне-весовой молекулярный вес определялся в ацетоне и θ -растворителе, результаты измерений обрабатывались по методу двойной экстраполяции Зимма для высоких молекулярных весов и по методу ассиметрии для средних.

Результаты измерений характеристической вязкости нефракционированных образцов показывают, что она имеет более низкие значения, чем они должны быть для соответствующего молекулярного веса. Если построить зависимость логарифма молекулярного веса от логарифма характеристической вязкости, то видно, что экспериментальные точки отклоняются от прямой, соответствующей этой зависимости для линейных образцов, причем тем больше, чем выше молекулярный вес, что указывает на рост разветвленности с ростом молекулярного веса. Экспонента α в уравнении $[\eta] = KM^\alpha$ в интервале молекулярных весов $5 \cdot 10^6 - 30 \cdot 10^6$ достигает значений, равных $\alpha_{\text{лин}} - \frac{1}{4}$ (бензол) и $0,5 - \frac{1}{4}$ (θ -растворитель), что согласуется с литературными данными для сильно разветвленных полимеров.

Расчитанная величина g' , характеризующая разветвленность и среднее число разветвлений на макромолекулу η , которое определялось из зависимости g' от количества трифункциональных узлов, приходящих на молекулу, указывает на наличие заметной разветвленности у ПММА с молекулярным весом $(4-30) \cdot 10^6$.

Однако исследование нефракционированных образцов без учета градиентной зависимости вязкости может привести к кажущейся разветвленности. Для того, чтобы исключить влияние полидисперсности на разветвленность, мы провели исследование высокомолекулярных фракций этих образцов, кроме того, при их исследовании проводились измерения характеристической вязкости с учетом градиентной зависимости скорости течения.

Здесь также как и для нефракционированных образцов величина $[\eta]$ измерялась в бензоле, ацетоне и θ -растворителе. При построении логарифмической зависимости характеристическая вязкость - молекуляр-

ный вес экспериментальные точки располагаются ниже прямой, соответствующей этой зависимости для линейных фракций, причем тем больше, чем выше молекулярный вес, что характерно для разветвленных фракций.

Если построить зависимость логарифма характеристической вязкости в бензоле от логарифма характеристической вязкости в θ -растворителе для исследуемых растворов ПММА, то точки отклоняются от линейной зависимости, что связано с большими объемными эффектами для разветвленных клубков в хороших растворителях.

Для всех фракций рассчитанные константы Хаггинса K' лежат в интервале значений $0,15-0,40$, что соответствует величинам этих констант для линейных полимеров. Полученные результаты указывают на то, что разветвленность в макромолекулах ПММА не оказывает заметного влияния на значение K' .

Таким образом, при изучении высокомолекулярных образцов ПММА и их фракций в хороших (бензол, ацетон) и θ -растворителях, установлено, что у образцов с молекулярным весом порядка 10^7 наблюдается значительная разветвленность.

Исследование разбавленных растворов поли-*n*-цетилакрилата.

В данной работе измерены характеристические вязкости фракций поли-*n*-цетилакрилата (ПЦА) в пяти растворителях (гептан, бутилацетат, тетрагидрофуран, хлороформ и θ -растворитель - 32,4 метилэтилкетон; 67,6 бутилацетата, который был подобран нами) и молекулярные веса в бутилацетате. ПЦА был получен методом свободно-радикальной полимеризации в растворе в присутствии перекиси бензоила в качестве инициатора.

Для всех растворителей построены логарифмические зависимости вязкости от молекулярного веса, из которых были определены константы K и α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] = K M^\alpha$. Для системы ПМА - гептан значения этих констант отличаются от соответствующих значений, имеющих в литературе. Оценка экспоненты α проведена двумя методами (из зависимости $\lg[\eta] - \lg M$ и $\lg[\eta]$ в хорошем растворителе - $\lg[\eta]$ в θ -растворителе), оба значения дали совпадающие результаты.

Было интересно проследить влияние цетильных групп на жесткость цепи полимера, поскольку в литературе имеются данные лишь для низких поли- n -алкилметакрилатов.

Жесткость полимерной цепи определялась из соотношения $\sigma = \frac{(K^2/M)^{1/2}}{(K^2/M)^{1/2}}$, где $(K^2/M)^{1/2}$ - величина, характеризующая размер макромолекулы, рассчитанный для модели свободного вращения из равенства $(K^2/M)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{m}} \sqrt{\frac{4}{3} \frac{l^2 (1 - \cos^2 \theta)}{(1 + \cos^2 \theta)}}$ (m - молекулярный вес звена, l - длина C - C связи, θ - угол между C - C связями). $(K^2/M)^{1/2}$ - величина, характеризующая размеры макромолекулы и определяемая из соотношения $K_v^2 = \Phi \frac{(K^2)^{1/2}}{M^{1/2}}$, где Φ - параметр Флори, принят для θ -условий равным $2,84 \cdot 10^{21}$, K_v была определена непосредственно из логарифмической зависимости характеристической вязкости и молекулярного веса в θ -растворителе и по методу Штокмайера-Фиксмана. Определенная двумя методами величина σ совпадает и равна 2,7. При сравнении жесткости для ряда поли- n -алкилметакрилатов видно, что вначале она резко растет с увеличением длины бокового заместителя, а потом отличается неมากนัก. Так значения σ для поли- n -лаурилметакрилата, известные из литературы, ПМА, поли- n -октадецилметакрилата, рассчитанные нами по литературным данным, близки между

собой. Отсюда видно, что дальнейшее увеличение числа углеродных атомов в боковой цепи не приводит к значительному возрастанию жесткости макромолекулы по сравнению с поли- n -лаурилметакрилатом.

Исследование свойств разбавленных растворов статистических сополимеров метилметакрилата и n -цетилметакрилата в смешанных растворителях.

Три статистических сополимера, полученных методом свободнорадикальной полимеризации в растворе в присутствии переноси бензоила в качестве инициатора и отличающихся содержанием цетильных групп, были исследованы в селективных растворителях и их смесях. В литературе известны исследования растворов сополимеров в смешанных растворителях, один из которых является растворителем обеих составляющих сополимера, другой же - осадителем одной из них. При исследовании растворов данных сополимеров были подобраны такие селективные растворители, которые являлись растворителями одной составляющей сополимера и осадителями другой, в целом же макромолекула была растворима как в одном, так и в другом из них. Такими растворителями оказались гептан, который хорошо растворяет цетильные ветви и осаждаст ПМА (в исследуемых сополимерах ПМА является основной цепью макромолекулы), и n -пропилацетат, который наоборот, осаждаст углеводородные ветви и растворяет основную цепь макромолекулы. В гептане (или n -пропилацетате) происходит избирательная сольватация цетильных цепочек (или ПМА), благодаря которой молекула сополимера удерживается в растворе.

Методом дробного осаждения из бензольного раствора этанолом были получены фракции трех статистических сополимеров метилметакрилата и n -цетилметакрилата составов: I - 25:75, II - 38:62,

III - 50:50 мол.%, соответственно. Полученные фракции были однородны по составу, что подтверждено результатами микроянализа (состав сополимера и фракций определялся по процентному содержанию углерода).

Молекулярный вес фракций определялся методом светорассеяния в бутилацетате, инкремент показателя преломления $\frac{\Delta n}{\Delta C} = 0,09$, он близок к соответствующим величинам $\frac{\Delta n}{\Delta C}$ для гомополимеров в этом растворителе (для ПММА - 0,100 и для ПМА - 0,095), что позволяет считать измеренный молекулярный вес \bar{M}_w близким к истинному.

Сополимер I (25:75 мол.%). Зависимость характеристической вязкости от состава смешанного растворителя (гептан, н.пропилацетат) выражается кривыми с перегибом. При переходе от чистого гептана к н.пропилацетату величина $[\eta]$ плавно увеличивается до 75 объем.% н.пропилацетата и затем остается почти постоянной, это можно объяснить тем, что данный сополимер обогащен метилметакрилатными звеньями, а как указывалось выше, н.пропилацетат является хорошим растворителем именно этих звеньев, участие же цетильных ветвей незначительно и проявляется лишь при растворении сополимера в гептане. В этом случае макромолекула поддерживается в растворе сольватированными цетильными ветвями, метилметакрилатный же скелет плотно свернут на себя, о чем свидетельствует низкая характеристическая вязкость гептанового раствора, а также низкие значения коэффициента α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка, равное 0,38. Такое низкое α указывает на то, что гептан для исследуемого сополимера является растворителем даже худшим, чем δ -растворитель.

Добавление 25% по объему н.пропилацетата к раствору сополимера в гептане вызывает заметное улучшение качества растворителя

для, экспонента α увеличивается до 0,62 и практически остается постоянной при переходе к чистому н.пропилацетату. Это также вполне естественно, если учесть, что по составу сополимер близок к гомополиметилметакрилату.

По методу Штокмайера-Бикомана была определена величина K_{θ} , зависимость ее от состава смешанного растворителя имеет тот же вид, что и кривая характеристической вязкости, причем следует отметить, что перегиб кривой имеет место в той же области состава растворителей. Таким образом, невозмущенные размеры макромолекулы сополимера плавно меняются с изменением соотношения гептан - н.пропилацетат. Макромолекула от компактного клубка в гептане переходит к более рыхлому в н.пропилацетате.

Аналогичным же образом меняется и структурная жесткость полимерной цепи, переходя от более низких значений в гептане к более высоким в н.пропилацетате, что свидетельствует об изменении конформации сополимерных цепей. Значение σ для смеси растворителей и чистого н.пропилацетата лежит в пределах величин, соответствующих гомоПММА, величина же жесткости в гептане заметно ниже. Это объясняется, очевидно, тем, что величина жесткости полимерной цепи определяется в основном звеньями ПММА, цетильные же ветви оказывают меньшее влияние на значение σ , особенно в области состава растворителя больше 25 объем.% н.пропилацетата. В гептане же увеличивается жесткость цетильных ветвей, но зато в нем растет гибкость основной цепи имеющая решающее значение, что приводит к заметному уменьшению жесткости. Низкое значение σ в чистом гептане трудно сравнивать с жесткостью гомо-ПММА, так как в нем гомополи-

мер не растворим, но можно предположить, что в гептано величина σ была бы ниже известных для ПИМА.

Сополимер II (3E:6Z мол. %). Для этого сополимера помимо характеристической вязкости в селективных растворителях и их смесях были измерены величины $[\eta]$ в бензоле и бутилацетате. Зависимость характеристической вязкости от состава смеси гептан - н.пропилацетат проходит через максимум вблизи содержания н.пропилацетата в смеси 40%. Возрастание вязкости по сравнению с чистыми растворителями может объясняться большим разворачиванием макромолекулы в смешанном растворителе, вследствие участия в процессе растворения обеих составляющих сополимера.

Параметр Флори, рассчитанный по формуле Флори-Фокса $[\eta] = \frac{f_0}{M} \left(\frac{r^2}{M} \right)^{1/2}$ из измерений в бутилацетате, имеет среднее значение равное $0,9 \cdot 10^{21}$, что указывает на сильное разворачивание макромолекулярного клубка сополимера. На то же указывают значения второго вириального коэффициента A_2 , несколько повышенные по сравнению с A_2 гомополимеров метилметакрилата и н.цетилметакрилата.

Значение константы Хатгинса K' для растворов сополимеров во всех растворителях колеблется от 0,5 до 1,5, что характерно для плохих растворителей. Отсюда следует, что добавление к растворителю второго компонента нельзя объяснить только улучшением качества растворителя. Об этом же свидетельствуют значения экспоненты α , в отношении Марка-Куна-Хаувинка для всех систем смешанный растворитель - сополимер, кроме одной - 75 объем. % гептана, равное 0,5.

Зависимость величины K_0 , характеризующей невозмущенные размеры макромолекулы, от состава смешанного растворителя гептан-н.пропилацетат проходит через максимум в той же области, что и характеристическая вязкость, т.е. обнаруживается влияние состава смеси на невозмущенные размеры цепи сополимера. Аналогичным образом от состава растворителя зависит и жесткость полимерной цепи. Такой ход кривых указывает на значительные конформационные изменения полимерной молекулы с вариацией смеси растворителей.

Из логарифмической зависимости средне-квадратичного радиуса инерции от молекулярного веса определены константы уравнения $(\bar{R}^2)^{1/2} = K_0 M^{\beta}$, равные соответственно $K_0 = 0,39$ и $\beta = 0,5$. Полученные значения α и β для системы сополимер - бутилацетат хорошо согласуются между собой. Однако жесткость макромолекулы ($\sigma = 3,6$), рассчитанная непосредственно из средних радиусов инерции в бутилацетате, выше, чем полученная по методу Штокмайера-Фиксмана. Жесткость сополимера в селективных растворителях порядка 2,3 - 2,5; эти величины меньше жесткости ПИМА (2,6) и больше ПИМА (2,0). Для смешанного растворителя получены более высокие значения σ , достигающие 2,8 для смеси 60% гептана, что может быть связано с усилением взаимодействия ближнего порядка (отталкивание разнородных звеньев) под влиянием изменения смешанного растворителя.

Интересно отметить, что в неселективных растворителях (бензол, бутилацетат) невозмущенные размеры молекул сополимера меньше, чем в смешанном растворителе состава 40% н.пропилацетата - 60% гептана, хотя во всех случаях экспоненты α близки между собой. Таким образом, здесь сказывается влияние природы растворителя на гибкость цепи сополимера.

Сополимер III (50:50 мол.%) отличается самым большим содержанием петельных групп, отсюда и вытекают особенности поведения его растворов.

Изменения характеристической вязкости с переходом от гептана к н.пропилацетату небольшие и $[\eta]$ практически остается постоянной до содержания гептана 50 объем.%, затем с обогащением смеси н.пропилацетатом немного падает. Уменьшение $[\eta]$ связано с тем, что при увеличении содержания н.пропилацетата в смеси растворителей молекула сворачивается в более плотный клубок, чем в гептане, вследствие того, что петельные звенья не растворимы в н.пропилацетате, а сополимер содержит их 50 мол.%. В чистом же н.пропилацетате макромолекула поддерживается в растворе за счет растворимой основной цепи, для которой н.пропилацетат является довольно хорошим растворителем.

Экспонента α в уравнении $[\eta] = kM^{\alpha}$ для н.пропилацетата довольно низкая и равна 0,43. Это говорит о том, что этот растворитель для сополимера, богатого петельными группами, является худшим, чем θ -растворитель. Однако при добавлении 25% гептана качество смешанного растворителя улучшается, о чем свидетельствует некоторое увеличение α (до 0,54). При дальнейшем добавлении гептана и даже при переходе к чистому гептану эта величина меняется незначительно.

Значение K_2 при изменении состава смешанного растворителя плавно уменьшается при переходе от чистого гептана к н.пропилацетату. В гептане макромолекула находится в виде рыхлого клубка за счет большого числа растворимых петельных звеньев, по мере же

обогащения смеси н.пропилацетатом петельные звенья все хуже и хуже растворяются и скручиваются на себя, макромолекула в растворе поддерживается растворимой основной цепью. Однако ее невозможные размеры уменьшаются незначительно, по-видимому, из-за того, что углеводородные ветви хоть и свернуты, но объем их велик, поэтому молекула не может принять конформации плотно скатого клубка. На это же указывают и низкие значения параметра Флори в бутилацетате (растворителе не очень хорошем для ПММА), колеблющиеся от (0,2 до 0,8) $\cdot 10^{21}$, и несколько завышенные значения второго виртуального коэффициента A_2 по сравнению с A_2 для гомо-ПММА и гомо-ШМА.

Жесткость цепи также плавно уменьшается при переходе от гептана к н.пропилацетату. Если сравнить изменения величины σ с составом растворителя для исследуемого сополимера с изменениями этой величины для других сополимеров, то оказывается, что в данном случае эти изменения значительно меньше. По-видимому, это объясняется тем, что при таком большом содержании н.цетилакрилата в жесткость цепи вносят вклад в основном углеводородные ветви, основная цепь же акриловая. Значение σ такое же как и у ПММА и равно 2,7 с приближением к н.пропилацетату петельные ветви скручиваются (их гибкость увеличивается), одновременно растет жесткость основной цепи, однако в целом жесткость незначительно падает до 2,51, но она заметно ниже, чем для гомо-ПММА (таблица I).

При исследовании статистических сополимеров н.цетилакрилата и метилакрилата различных составов в селективных растворителях и их смесях оказалось, что свойства их растворов зависят

и от состава исследуемого сополимера.

В смесях обогащенных гептаном (75 объем.%), сополимер с меньшим содержанием петильных групп имеет наименьшую жесткость, меньше чем у гомоПММА. Сополимер же с максимальным содержанием н.цетилметакрилата имеет высокую жесткость. В смесях, бедных гептаном, обратная картина - сополимер с меньшим содержанием н.цетилметакрилата имеет максимальную жесткость, а с большим - минимальную. Во втором случае различия меньше, так как сополимер с большим содержанием н.цетилметакрилата вообще более жесткий.

Если учесть известные значения жесткости макромолекул гомополимеров, то можно было думать, что неаддитивный ход кривой зависимости жесткости II и III сополимеров обусловлен только отталкиванием разнородных звеньев. Однако в такие рамки не укладываются результаты, полученные для I сополимера. Подобное явление наблюдается и для растворов в чистых селективных растворителях. В гептане жесткость не меняется при переходе от ПММА к сополимеру 25:75, что связано с образованием компактной структуры при уменьшении содержания петильных групп и ухудшении качества раст. орителя, так как сополимер приближается по своему строению к полиметилметакрилату. При их большем содержании в жесткость макромолекулы основной цепи вносят углеводородные ветви, этим можно объяснить то, что жесткость сополимера такая же как и у ПММА вплоть до содержания н.цетилметакрилата 50%. Далее при уменьшении содержания петильных ветвей их влияние уменьшается, гибкость все больше и больше зависит от основной цепи, которая в свою очередь в гептане имеет более высокую гибкость.

Иной результат получается в н. ролиацетате, жесткость растет при переходе от ПММА к сополимеру I и II и далее намечается тенденция к спаду. Здесь действуют два фактора: 1) появление петильных ветвей, занимающих большой объем, что влечет за собой увеличение жесткости; 2) влияние растворителя, снижающего жесткость.

Еще сложнее картина изменения жесткости сополимеров в зависимости от их состава в смешанных селективных растворителях, здесь кроме всего прочего следует учитывать селективное взаимодействие растворителей с различными частями макромолекулы сополимера.

Известные из литературы исследования растворов сополимеров в смешанных растворителях, из которых один является растворителем обеих составляющих сополимера, другой селективным осадителем, проводились на нефракционированных образцах или отдельных фракциях. В настоящей работе были исследованы растворы ряда фракций двух сополимеров в смешанных растворителях гептан-хлороформ (гептан - селективный осадитель основной макромолекулярной цепи, хлороформ - хороший растворитель для обеих составляющих сополимера). Это позволило определять константы K и a в уравнении $[\eta] = K M^a$, характеризовать невозмущенные размеры макромолекул сополимеров и их структурную жесткость в системе смешанных растворителей и проследить, как меняются все эти параметры с вариацией смеси растворителей.

Зависимость характеристических вязкостей от состава смешанного растворителя имеют максимум, более ярко выраженный для

II сополимера. При добавлении гептана к раствору сополимера в хлороформе $[\eta]$ вначале растет, а затем падает за счет того, что этот растворитель является селективным осадителем для основной цепи, макромолекула сжимается, так как ее основная цепь "высаживается на себя". Максимумы на кривых объясняются тем, что при смешанных композициях происходит перераспределение компонентов растворителя внутри объема, занятого макромолекулами. Основная цепь избирательно сольватирует хлороформ, цетиловые же ветви предпочитают гептан. Максимум на кривой соответствует оптимальному соотношению растворителей.

Из логарифмической зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса определены экспоненты α в уравнении $[\eta] = K M^\alpha$ для всех систем сополимер - (гептан - хлороформ) и их смеси. Для III сополимера $\alpha = 0,4$ во всех смесях. Такое низкое значение α , вероятно, следует объяснять исходя из того, что в данном случае в качестве растворителя выступает не только гептан и хлороформ, но и собственные цетиловые группы. Даже в чистом хлороформе макромолекулу можно рассматривать как основную цепь в смеси, подобной смеси хлороформ - гептан; этим, вероятно, объясняется низкое значение α в чистом хлороформе, хотя он является хорошим растворителем как для гомо-ПММА, так и для гомо-ПММА (таблица I).

По методу Штокмайера-Фиксмана рассчитывалась величина K согласно уравнению $\frac{[\eta]}{\rho} = K' \cdot 0,618 \Phi \rho^{0,5} M$, где ρ - степень полимеризации, $K' = K \cdot M_0^{0,5}$, M_0 - молекулярный вес звена, $\Phi = 2,84 \cdot 10^{21}$, $V = \bar{V}(1-\alpha)/V_0 N_A$ (\bar{V} - удельный парциальный объем полимера, V_0 - молярный объем растворителя, N_A - число Авогадро, α - параметр взаимодействия флори).

Из соотношения $\sigma = \frac{(k^2/\rho)^{1/2}}{(k^2/\rho_0)^{1/2}}$ рассчитывалась величина жесткости σ ; $(k^2/\rho_0)^{1/2}$ - величина, характеризующая размер макромолекулы, рассчитанный для модели свободного вращения из равенства $(k^2/\rho_0)^{1/2} = \ell \sqrt{\frac{2(1-\cos\theta)}{1+\cos\theta}}$ (ℓ - длина C - C связи, θ - угол между C - C связями).

Кривые зависимости K' и σ от состава смешанного растворителя проходят через максимум. Такой ход кривых объясняется следующим: в чистом гептане возникает тенденция к образованию звездообразной структуры, основная цепь "выпадает на себя", и эта квазиглобула удерживается в растворе цетиловыми группами. В хлороформе же плохая совместимость боковых групп и основной цепи при лучшей растворимости последней приводит к микрорасслаиванию и ужесточению цепи. Поэтому в хлороформе размеры больше и, соответственно, жесткость тоже.

ВЫВОДЫ

1. Исследования растворов высокомолекулярного ПММА и его фракций методами светорассеяния и вискозиметрии с учетом градиентной зависимости вязкости в хороших (ацетон, бензол) и θ -растворителях. Показано, что в ПММА с молекулярным весом порядка 10^7 наблюдается значительная разветвленность.

2. Методами вискозиметрии и светорассеяния изучены разбавленные растворы поли- n -цетилметакрилата; определены константы K и α для растворов его в пяти растворителях (гептан, бутыл-ацетат, тетрагидрофуран, хлороформ и θ -растворитель). Из полу-

ченных результатов рассчитана жесткость цепи поли-*n*-цетилметакрилата и показано, что она несколько выше, чем у других поли-*n*-алкилметакрилатов с меньшим числом углеродных атомов в боковой цепи.

3. Синтезированы методом свободно-радикальной полимеризации в растворе три статистических сополимера *n*-цетилметакрилата и метилметакрилата, проведено их фракционирование дробным осаждением, из кривых молекулярно-весового распределения рассчитаны отношения средне-весового молекулярного веса к средне-числовому, характеризующие их полидисперсность.

4. Измерена характеристическая вязкость фракций сополимеров, зависимость ее от состава смешанного растворителя выражается кривыми, с максимумом для сополимера состава 38:62, плавным переходом от больших значений в гептане к меньшим в *n*-пропилацетате для сополимера состава 50:50 и от меньших значений в гептане к большим в *n*-пропилацетате для сополимера 25:75. Такой ход кривых говорит о заметных конформационных изменениях макромолекулы сополимера с вариацией состава растворителя, наибольшие значения характеристической вязкости на кривых обусловлены наиболее полным разворачиванием сополимерной цепи при оптимальном соотношении селективных растворителей.

5. Для всех систем сополимер-селективные растворители и их смеси определены константы K и α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка. Показано, что величина экспоненты зависит от состава смешанного растворителя и от состава сополимера; для сополимеров, бедных цетильными группами, значение α в гептане ниже, чем в θ -растворителе, для сополимеров, богатых цетильными группами, наоборот - в *n*-пропилацетате.

6. Рассчитаны невозмущенные размеры и жесткость сополимерных цепей. Показано, что изменение этих величин от состава смешанного растворителя имеет тот же вид, что и зависимости характеристической вязкости от состава смеси, что вполне определенно указывает на изменение конформации сополимерных молекул при вариации растворителя.

7. Фракция двух сополимеров исследованы в смешанных растворителях гептан-хлороформ. Определены константы K и α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для этих систем; для сополимера, богатого цетильными группами, значение экспоненты в системе гептан-хлороформ ниже, чем для θ -растворителя, а в чистом хлороформе для обоих сополимеров приближается к нему. Высказано предположение о том, что цетильные ветви играют роль второго осаждающего компонента смеси.

8. Из результатов изучения свойств растворов статистических сополимеров в смешанных растворителях гептан-хлороформ рассчитаны невозмущенные размеры макромолекул и их жесткость в этих смесях. Показано, что эти величины, так же как и в случае селективных растворителей, меняются с изменением состава смешанного растворителя; кривые зависимостей невозмущенные размеры-состав смешанного растворителя и жесткость - состав смешанного растворителя проходят через максимум, что говорит о значительных конформационных изменениях, аналогичных значениям в селективных растворителях.

9. Показано, что на жесткость и невозмущенные размеры сополимерных цепей значительное влияние оказывает состав исследуемого

сополимера; у сополимера, бедного цетильными группами, жесткость для всех систем сополимер-омыленный растворитель наименьшая, с обогащением сополимеров цетильными группами она растет и далее намечается тенденция к спаду. Это вызвано тем, что в крайних положениях сополимер приближается по строению к гомополимеру и его жесткость обуславливает те звенья, которых больше. В случае максимума - вклад в жесткость цепей вносят оба типа мономерных звеньев, благодаря их отталкиванию цепь ужесточается.

Таблица I.

Молекулярные характеристики макромолекул сополимеров

Состав смешанного растворителя	K · 10 ⁴			σ			K · 10 ⁴					
	I	II	III	I	II	III	I	II	III			
	сопо-диаметр	сопо-диаметр	сопо-диаметр	сопо-диаметр	сопо-диаметр	сопо-диаметр	сопо-диаметр	сопо-диаметр	сопо-диаметр			
100% C ₇ H ₁₆ O ₂ - 0% C ₇ H ₁₆	4,80	5,5	4,4	2,20	2,53	2,57	0,62	0,50	0,43	1,74	5,36	9,13
75% C ₇ H ₁₆ O ₂ - 25% C ₇ H ₁₆	4,60	6,6	4,8	2,18	2,67	2,58	0,57	0,50	0,54	3,51	6,30	2,88
50% C ₇ H ₁₆ O ₂ - 50% C ₇ H ₁₆	3,60	7,1	5,5	2,05	2,74	2,70	0,62	0,50	0,53	2,63	7,24	3,60
25% C ₇ H ₁₆ O ₂ - 75% C ₇ H ₁₆	2,60	6,8	5,4	1,80	2,70	2,68	0,62	0,55	0,57	8,70	3,80	2,19
100% C ₇ H ₁₆	2,04	4,8	5,5	1,66	2,31	2,70	0,36	0,65	0,52	6,50	0,69	3,20
75% C ₇ H ₁₆ - 25% C ₇ H ₁₆ CC	-	0,82 ^{xx)}	1,00 ^{xx)}	-	2,67	3,28	-	0,58	0,40	-	3,24	30,20
50% C ₇ H ₁₆ - 50% C ₇ H ₁₆ CC	-	0,98	1,20	-	3,04	3,48	-	0,60	0,40	-	2,66	36,20
25% C ₇ H ₁₆ - 75% C ₇ H ₁₆ CC	-	1,04	1,16	-	3,11	3,44	-	0,53	0,40	-	7,75	34,40
0% C ₇ H ₁₆ - 100% C ₇ H ₁₆ CC	-	0,96	0,80	-	3,02	3,05	-	0,57	0,54	-	3,63	5,36

x) - % объемные

xx) - Приведено значение K_g · C⁻²

Основное содержание диссертации изложено
в следующих работах:

1. С.В.Береза, Е.А.Бектуров, Известия АН Каз.ССР, сер.хим. № I, 35, (1966).
2. С.В.Береза, Е.А.Бектуров, Р.Е.Легкунец, Известия АН Каз.ССР, сер. хим. № 3, 57, (1967).
3. С.Р.Рафиков, Е.А.Бектуров, С.В.Береза, Л.А.Бимендина, Известия АН Каз.ССР, сер. хим. № 5, 67, (1967).
4. С.В.Береза, Е.А.Бектуров, С.Р.Рафиков, Известия АН Каз.ССР, сер. хим., в печати.
5. С.В.Береза, Р.Е.Легкунец, Тезисы докладов конференции молодых специалистов-химиков, посвященной Всесоюзному дню химика, Алма-Ата, 1966 г., стр.6.
6. С.В.Береза, Л.А.Бимендина, Тезисы докладов II республиканской конференции молодых специалистов-химиков, посвященной 50-летию Великой Октябрьской Социалистической революции, Алма-Ата, 1967 г.

Отпечатано на ротапринте ЦБТИ МИМ Каз.ССР

УГО1833

Тираж 250 экз.

Знака № 10