

УДК 678.01:53+678.744.33

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИЭФИРОВ
МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*К. Г. Бердникова, Г. В. Тарасова, В. С. Сказка,
Н. А. Никитин, Г. В. Дюжев*

Свойства различных полиэфиров метакриловой кислоты изучались неоднократно [1—7]. Эти полимеры представляют собой интересный объект, используемый для выяснения зависимости свойств макромолекул от величины боковых групп. Разница в величине и строении боковых групп может изменять гидродинамическое и термодинамическое поведение полимерных молекул в растворе.

При изучении полимеров метакрилового ряда было обнаружено, что величина боковой группы очень мало влияет на указанные свойства цепи. Согласно имеющимся литературным данным, величина $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_f^2)^{1/2}$ (где \bar{h}_0^2 и \bar{h}_f^2 — соответственно размеры макромолекулы в 0-точке и при свободном вращении вокруг связей) для различных полиэфиров колеблется в пределах 1,9—2,3. И лишь для поли-трет.бутилфенилметакрилата, обладающего массивной и длинной боковой группой, величина $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_f^2)^{1/2}$ увеличивается до 3,0. В хороших растворителях размеры макромолекул $(\bar{h}^2)^{1/2}$ увеличиваются под влиянием объемных эффектов, что сказывается на увеличении отношения $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_f^2)^{1/2}$ до 3,0 (для ПТБФМА до ~4,0).

В настоящей работе исследованы два не изучавшихся ранее полимера: трет.полибутилметакрилат (Птрет.БМА) и поли- β -нафтилметакрилат (П β НМА), имеющие сильно отличающиеся боковые группы.

Результаты эксперимента

Исследовали седimentацию, диффузию и вязкость растворов фракций Птрет.БМА в бутилакетате и П β НМА в бензole.

Седimentационные измерения проводили на воздушной ультрацентрифуге УЦА-1, оснащенной поляризационно-интерферометрической оптикой [8, 9], при концентрации растворов 0,04—0,05 %. Скорость вращения ротора ультрацентрифуги составляла 42000 об/мин, температура 20 \div 21° со средними отклонениями $\pm 0,2 \div 0,3^\circ$ в течение опыта. Зависимость логарифма положения седиментационной границы x_m от времени центрифугирования t для фракций П β НМА приведена на рис. 1. Для удобства построения начальные точки всех прямых сведены в начале координат. Вычисленные обычными методами [10] по данным эксперимента константы седиментации фракций обоих полимеров приведены в 3-м столбце табл. 1.

Диффузию растворов Птрет.БМА и П β НМА изучали на поляризационном диффузометре [11] при исходной концентрации раствора $c = 0,05\%$ и температуре 21°*. Вычисление коэффициентов диффузии проводили обычным методом [11]. Результаты диффузионных измерений для фракций Птрет.БМА представлены на рис. 2. Определенные коэффициенты диффузии D приведены в 4-ом столбце табл. 1.

* В измерении коэффициентов диффузии принимала участие Е. Л. Сысолетина.

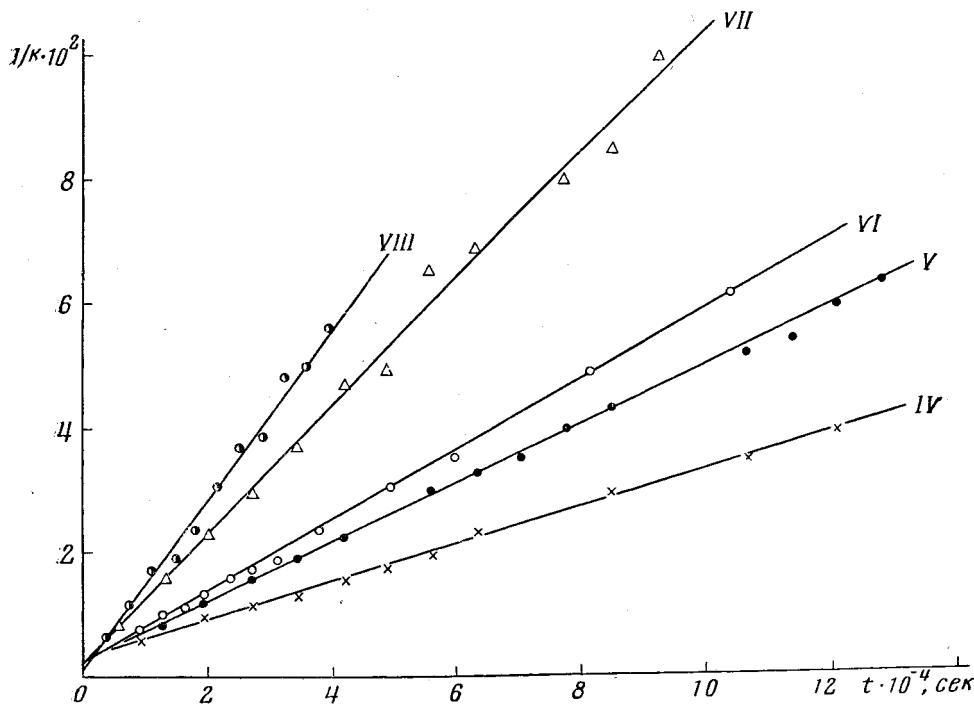


Рис. 2. Зависимость $1/k = 4Dt$ от t для Птрет.БМА.
Цифры на кривых обозначают номера фракций

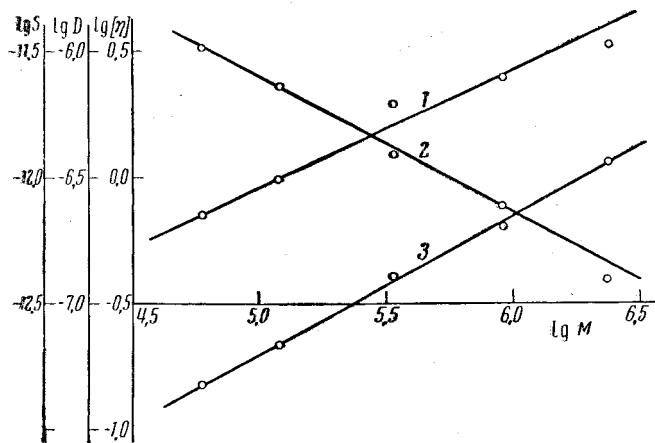


Рис. 3. Зависимость $\lg S$, $\lg D$, $\lg[\eta]$ от $\lg M$ для ПβИМА

ют о том, что, несмотря на довольно большое различие в величине боковых групп, гидродинамические характеристики макромолекул близки друг к другу.

Из соображений размерности следует, что между α_S , α_D и $\alpha_{[\eta]}$ для данной системы полимер — растворитель существуют соотношения:

$$\alpha_S - \alpha_D = 1; \quad -\alpha_D = (1 + \alpha_{[\eta]}) / 3. \quad (3)$$

В пределах экспериментальных ошибок полученные нами значения подчиняются этим соотношениям.

тогда P — коэффициент полимеризации, ξ — константа трения мономерной единицы, η_0 — вязкость растворителя, $b = (\bar{h}^2 / P)^{1/2}$ — эффективная длина мономерной единицы.

Подстановка этого выражения для f_t в уравнения для S и D дает:

$$S = \frac{M(1 - \bar{V}\rho)}{N_A f_t} = \frac{M_0(1 - \bar{V}\rho)}{N_A} \left[\frac{1}{\xi} + \frac{8}{3\sqrt{6\pi^3}} \cdot \frac{P^{1/2}}{\eta_0 \cdot b} \right] \quad (7)$$

$$D = \frac{kT}{f_t} = \frac{kT}{P\xi} + \frac{8}{3\sqrt{6\pi^3}} \cdot \frac{kT}{\eta_0 P^{1/2} \cdot b}. \quad (8)$$

Эти уравнения, строго говоря, справедливы для θ -растворителя [15]. Однако практически они выполняются и для неидеальных растворов.

Из уравнений (7) и (8), следует что зависимость DP и $[S] = S\eta_0 / (1 - \bar{V}\rho)$ представляет собой прямую линию, наклон которой определяется эффективной длиной мономерной единицы b .

На рис. 4 и 5 изображено это построение для изученных нами полимеров. Здесь же приведены данные для изучавшегося ранее ПФМА [7]. Рассчитанные по наклонам полученных прямых значения b приведены в табл. 3. Величины эффективных длин мономерных единиц b в пределах экспериментальных ошибок совпадают для всех трех полимеров. Это подтверждает уже сделанный ранее вывод о практической независимости гибкости цепи от строения боковых групп для всех исследованных образцов.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность В. Н. Цветкову за предложенную тему и интерес к выполненной работе.

Выводы

1. Изучены седиментация, диффузия и вязкость растворов фракций Прет.БМА в бутилацетате и ПВНМА в бензоле.
2. Предложены формулы, связывающие значения S , D и $[\eta]$ изученных фракций с молекулярным весом.
3. По теории Кирквуда — Райзмана определена эффективная длина мономерной единицы b , оказавшаяся практически совпадающей для изученных полимеров.
4. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод об отсутствии зависимости гидродинамических и термодинамических свойств полиметакриловой цепи от величины боковой группы для изученных полимеров.

Физический институт Ленинградского государственного университета

Поступила в редакцию
27 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксп. и теор. физ., **26**, 51, 1954.
2. В. Н. Цветков, О. В. Каллистов, Ж. физ. химии, **33**, 710, 1959.
3. S. N. Chinai, J. Polymer Sci., **25**, 413, 1957.
4. S. N. Chinai, K. Guzz, J. Polymer Sci., **21**, 417, 1956.
5. S. N. Chinai, K. Samuels, J. Polymer Sci., **19**, 463, 1956.
6. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, Высокомолек. соед., **3**, 1800, 1961.
7. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, И. Б. Степаненко, Высокомолек. соед., **6**, 69, 1964.

8. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962.
9. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, 17, 119, 1964.
10. T. Svedberg, K. O. Pedersen, *The Ultracentrifuge*, Oxford, 1940.
11. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теор. физики, 21, 701, 1951.
12. H. A. Scheraga, L. Mandelkern, J. Amer. Chem. Soc., 75, 149, 1953.
13. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., 28, 1019, 1958.
14. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
15. С. И. Кленин, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 912, 1961.

THE HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF SOME POLYMETHACRYLATES

**K. G. Berdnikova, G. V. Tarasova, V. S. Skazka, N. A. Nikitin,
G. V. Dyuzhev**

Summary

The sedimentation, diffusion and viscosity of solutions of tert.polybutylmethacrylate fractions in butyl acetate and of poly- β -naphthylacrylate in benzene have been determined. Formulas have been proposed, correlating S , D and $[\eta]$ with the molecular weight M . The effective length of the monomer unit has been determined on the basis of Kirkwood—Raisman's theory, the values practically coinciding for all polymers. On the basis of the experimental data it has been concluded that the hydrodynamic and thermodynamic properties of the polymethacrylic chain are not related to the size of the side group of the above polymers.