Том (А) X ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1968 № 4

УДК 678.7-13:678.01:53

СТРУКТУРА, КОНФОРМАЦИЯ И ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева

В ряде опубликованных работ [1—4] на примере сополимеров алкилметакрилата со стиролом были продемонстрированы весьма специфические оптические свойства молекул привитых сополимеров.

Было обнаружено, что оптическая анизотропия молекул привитого сополимера (определяемая методом двойного лучепреломления в потоке) может во много раз превышать анизотропию прививаемых гомополимеров. При этом она положительна, т. е. противоположна по знаку отрицательной сегментной анизотропии цепей прививаемого полистирола (ПС), хотя ПС более чем на 90% по массе составляет молекулу привитого сополимера.

Указанные свойства наблюдаются в тех случаях, когда прививаемые цепи ПС значительно (в десятки раз) короче основной цепи полиалкилметакрилата, на которую ведется прививка, т. е. в тех случаях, когда молекула привитого сополимера имеет структуру «гребенки». Кроме того, эти свойства проявляются тем резче, чем больше частота прививки, т. е. больше процентное содержание ПС в макромолекуле привитого сополимера.

Если длины прививаемых цепей мало отличаются от длины основной, т. е. если молекула имеет «звездообразную» структуру, указанные специфические свойства не наблюдаются, и оптическая анизотропия привитого сополимера близка по величине к анизотропии гомополимера стирола, совпадая с ней по знаку.

Положительный знак анизотропии гребнеобразной молекулы был объяснен [1] тензорной аддитивностью анизотропий прививаемых компонентов с учетом того, что прививаемая и основная цепи перпендикулярны одна к другой в точке прививки.

Большая величина наблюдаемой анизотропии была приписана [1] большей жесткости прививаемых цепей в составе привитого сополимера по сравнению с линейными цепями соответствующих гомополимеров. При этом использование теории персистентной анизотропии цепных молекул [5] позволило оценить [1] жесткость молекулярной цепи привитого сополимера, выраженную средним числом S мономерных звеньев в статистическом сегменте Куна [6]. Найденные таким образом значения S имеют порядок многих десятков (а иногда и сотен), что в несколько раз превышает величины, получаемые обычно для гибких цепных полимеров [7], и соответствует жесткости типичных полужестких цепных молекул [8—10].

Настоящая работа посвящена развитию и уточнению этих представлений для получения более полной информации о структуре, конформации и гибкости молекул привитых сополимеров. С этой целью рассматриваются как теории оптических и гидродинамических свойств полужестких цепных молекул, так и некоторые экспериментальные данные, полученные при изучении этих свойств в растворах привитых сополимеров.

Оптическая анизотропия гребнеобразной цепной молекулы. Оптическая анизотропия гребнеобразной молекулы привитого сополимера является тензорной суммой анизотропий, вносимых основной цепью и боковыми цепями прививаемого компонента.

Для нахождения доли, вносимой боковой цепью, нужно вычислить анизотропию $b = b_1 - b_2$ последней относительно оси, касательной к первому элементу цепи (рис. 1).

Эта задача была решена в работе [5], где молекулярная цепь моделировалась линией постоянной кривизны [11]. При этом было показано, что отрезок цепи ΔL, удаленный по контуру от ее начала на величину L, создает в осях первого элемента цепи эффективную анизотропию

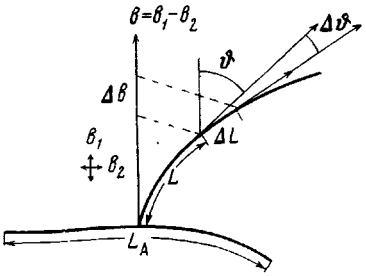

Рис. 1. Оптическая анизотропия привитой цепи. L_A — контурная длина отрезка основной цепи, L — контурная длина отрезка привитой цепи, $b = b_1 - b_2$ — анизотропия привитой цепи в осях первого элемента, нормального к основной цепи

$$\Delta b = \beta \Delta L \cdot K^{L/\Delta L} \qquad (1)$$

Здесь β — анизотропия единицы длины молекулярной цепи в осях элемента ΔL. Множитель

$$K = 1/2(3\overline{\cos^2 \Delta\vartheta} - 1), \qquad (2)$$

зависящий от кривизны цепи, характеризует уменьшение эффективной анизотропии единицы длины цепи $(-\Delta b / \Delta L)$ при перемещении вдоль ее контура на отрезок ΔL; этому перемещению соответствует изменение $\Delta\vartheta$ угла ϑ, образуемого цепью с направлением ее первого элемента. Черта сверху означает усреднение по всем конформациям цепи.

Из (1) следует дифференциальная форма зависимости эффективной анизотропии цепи b от ее длины L:

$$db / dL = \beta K^{L/\Delta L} = \beta \cdot e^{L(\ln K/\Delta L)} \qquad (3)$$

Таким образом, величина $\ln K / \Delta L$, характеризуя кривизну цепи, является мерой уменьшения ($\ln K < 0$) эффективной анизотропии ее длины, по мере удаления рассматриваемого ее участка от первого элемента.

Интегральная форма зависимости b от L получается из (3):

$$b = \beta(\Delta L / \ln K)\left[e^{L(\ln K/\Delta L)} - 1\right] \qquad (4)$$

При достаточно большой длине персистентная цепь становится гауссовой, и ее анизотропия (названная «персистентной») согласно (4) равна:

$$\lim b_{L \to \infty} = b_\infty = -\beta(\Delta L / \ln K) \qquad (5)$$

и, следовательно,

$$b = b_\infty[1 - e^{-\beta L/b_\infty}] \qquad (6)$$

С другой стороны, кривизна цепи может быть выражена через ее персистентную длину a соотношением [11]

$$\ln K' / \Delta L = -1 / a, \qquad (7)$$

где

$$K' = \overline{\cos \Delta\vartheta}, \qquad (8)$$

а угол $\Delta\theta$ имеет то же значение, что и в формуле (2).

Сравнение (5) и (7) дает

$$b_\infty = a\beta \ln K' / \ln K \qquad (9)$$

Используя (2) и (8), находим $\lim_{\Delta\vartheta \to 0}(\ln K' / \ln K) = 1/3$ и, следовательно,

$$b_\infty = (1/3)a\beta \qquad (10)$$

Сравнивая (6) и (10), получаем формулу анизотропии персистентной цепи длины L в осях ее первого элемента

$$b = (1/3)a\beta(1 - e^{-3x}) = \beta L(1 - (3/2)x + (3/2)x^2 - (9/8)x^3 + \ldots), \quad (11)$$

где $x = L / a$.

Если же персистентная цепь является боковой группой, привитой к основной цепи L_A (рис. 1), то анизотропия, вносимая привитой цепью в макромолекулу привитого сополимера, очевидно, равна $[(-1/2)b]$ [1].

Сегментная анизотропия гребнеобразной молекулы сополимера складывается из сегментной анизотропии основной цепи $(\alpha_1 - \alpha_2)_A$ и анизотропии, вносимой всеми боковыми цепями, привитыми к участку основной цепи длиною в один ее сегмент. Учтя это, легко показать [1], что

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = (\alpha_1 - \alpha_2)_A - bS_A x_0 / 2P_B(1 - x_0),$$

где S_A — число мономерных звеньев в сегменте основной цепи сополимера (компонента А), P_B — степень полимеризации каждой прививаемой цепи (компонента В), x_0 — мольная доля прививаемого компонента (В) в молекуле сополимера.

Подставляя в последнее выражение b из (11) и учитывая, что $a\beta = (1/2)S_B(a_{\parallel} - a_{\perp})_B$, где $(a_{\parallel} - a_{\perp})_B$ — анизотропия мономерного звена цепи прививаемого компонента, S_B — число мономерных звеньев в ее сегменте, окончательно получим:

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = S_A[(a_{\parallel} - a_{\perp})_A - \{x_0(a_{\parallel} - a_{\perp})_B / 12(1 - x_0)\} \cdot f(S_B / P_B)], \quad (12)$$

где $(a_{\parallel} - a_{\perp})_A$ — анизотропия мономерного звена, входящего в основную цепь, а функция $f(S_B / P_B) = (S_B / P_B)(1 - e^{-6}P_B / S_B)$.

Следует еще раз подчеркнуть, что выражение (12) предполагает гребнеобразную структуру макромолекулы, т. е. применимо при условии $P_B \ll P_A$ (P_A — степень полимеризации основной цепи). При переходе к звездообразной структуре ($P_B \gg P_A$) макромолекула теряет конформацию линейной статистически свернутой цепи, вектор h, соединяющий концы ее основной цепи, утрачивает смысл направления преимущественной ориентации сегментов, что исключает применимость положений, лежащих в основе вывода формулы (12), а следовательно, и справедливость самой формулы.

В случае гребнеобразной структуры формула (12) может служить для определения S_B / P_B по экспериментальным значениям $(\alpha_1 - \alpha_2)$, если известны значения $(a_{\parallel} - a_{\perp})_A$, $(a_{\parallel} - a_{\perp})_B$ и S_A. Последняя величина может быть определена из гидродинамических свойств молекул привитого сополимера.

Гидродинамические свойства червеобразных молекул. При обсуждении гидродинамических свойств (вязкости, диффузии, седиментации) привитого сополимера следует исходить из модельных представлений, сформулированных выше на основе данных по оптической анизотропии его молекул.

Характерной особенностью гребнеобразной молекулы привитого сополимера является большая жесткость ее цепей, сопровождаемая значительной плотностью распределения сегментов в области объема смежной с ее главной цепью (за счет боковых цепей).

Очевидно, что наилучшей моделью для описания гидродинамических свойств такой молекулы служит червеобразная цепь, основными параметрами которой являются контурная длина L, поперечник (диаметр) d и длина статистического сегмента Куна $A = 2a$.

Для характеристической вязкости червеобразной гауссовой цепи ($L \gg A$) теория Куна [6, 12] дает:

$$M / [\eta] = (1/0{,}43N_A)[(M / LA)^{3/2}\sqrt{M} = (2{,}3 \lg A / d - 1{,}6)(M / L)^2 \cdot 1 / A], \quad (13)$$

где $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$, M — молекулярный вес полимера.

К аналогичному результату приводит использование модели гауссова ожерелья [13—15]. В указанных теориях предполагается отсутствие заметного влияния объемных эффектов на конформацию цепи, что фактически выполняется для всех известных полужестких молекул.

Из формулы (13) следует хорошо известный результат, что в области больших молекулярных весов характеристическая вязкость пропорциональна $\sqrt{L}$, т. е. $\sqrt{M}$. Напротив, для молекул с большой жесткостью (A велико) при достаточно малых L вязкость может быть пропорциональна M.

Последнее соотношение действительно оправдывается на опыте для ряда производных целлюлозы, дающих экспоненту $\alpha = 1$ [16] в соотношении Марка — Куна:

$$[\eta] = K_\eta M^\alpha. \tag{14}$$

Значение α, близкое к единице, получено также для жестких цепей лестничного полифенилсилоксана [17] и для молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты [18].

Наконец, для весьма жестких и коротких цепных молекул реализуется случай, когда $1 < \alpha < 2$ [19].

Таким образом, для всех исследованных до сих пор полимеров с полужесткими цепными молекулами (весьма ограниченное число которых практически исчерпывается перечисленными примерами) были получены высокие значения показателя α в уравнении (14).

Однако этот факт отнюдь не следует рассматривать как общее правило, поскольку для цепных молекул значение α определяется внутримолекулярным гидродинамическим взаимодействием, которое зависит как от длины цепи и степени ее свернутости L / A (для гауссовых цепей $L / A = L^2 / \bar{h}^2$), так и от размеров взаимодействующих элементов. Последние в модели ожерелья представлены размерами и плотностью распределения бусинок, а в червеобразной цепи — ее диаметром d, входящим в формулу (13).

Как уже указывалось, из формулы (13) следует, что высокое значение показателя α может быть получено лишь при условии достаточно большой величины члена, не зависящего от молекулярного веса, т. е. при достаточно большом значении A / d.

Это условие реализуется в молекулах эфиров целлюлозы, лестничного фенилсилоксана, полипептидов и полинуклеотидов, где A / d лежит в пределах от нескольких десятков до нескольких сотен; отсюда понятно большое значение α для этих полимеров.

Если же молекулярная цепь имеет диаметр d, сравнимый с длиною ее сегмента A, то даже при незначительной степени свернутости цепи (L / A невелико), можно ожидать выполнения зависимости $[\eta] \sim \sqrt{M}$, поскольку разность $2{,}3 \lg (A / d) - 1{,}6$ будет достаточно мала. Подобное положение имеет место, например, для низкомолекулярных полимеров (олигомеров) с гибкими цепными молекулами [20—23], для которых было получено значение $\alpha = 0{,}5$ во всем исследованном интервале молекулярных весов (до $M \geqslant 400$).

Аналогичный результат получен для зависимости поступательного трения тех же олигомеров от их молекулярного веса [24—26] в соответствии с прогнозами теории [6, 14] для молекул с малым значением A / d.

В то же время для тех же гибкоцепных олигомеров обнаружена характерная зависимость оптической анизотропии от молекулярного веса [21], сходная с соответствующей зависимостью для типичных полужестких цепей полипептидов [27] или лестничных полимеров [17]. Этот факт вполне согласуется с теорией [5, 28], показывающей, что характер зависимости анизотропии цепных молекул от M (см. также формулу (11)) определяется параметром L / A и не зависит от диаметра цепи d.

Проведенный анализ теорий и имеющихся экспериментальных данных показывает, что для цепных молекул как сами величины вязкости или по-

ступательного трения, так и характер их зависимости от молекулярного веса могут быть весьма различными в зависимости от соотношения параметров цепи L, d и A.

Поэтому сами по себе гидродинамические характеристики не могут служить основой для однозначного решения вопроса о структуре столь сложных макромолекул, как молекулы привитого сополимера. Однако при использовании модели червеобразной цепи, выбранной на основе оптических свойств, данные по вязкости, поступательному и вращательному трению могут быть успешно использованы для получения дополнительных сведений о конформационных характеристиках изучаемых молекул.

Экспериментальные данные

Как и для других жесткоцепных полимеров [17], опыт показывает, что размеры молекул исследованных привитых сополимеров мало меняются с изменением растворителя [3], что позволяет пренебречь влиянием объемных эффектов на их конформационные свойства.

Характеристическая вязкость. Характерной особенностью многих привитых сополимеров является относительно малая величина их характеристической вязкости по сравнению с вязкостью гомополимера того же молекулярного веса [29], что привело некоторых авторов [30] к представлению о «глобулярной» структуре молекул привитых сополимеров. Однако в действительности гидродинамические свойства привитых молекул вполне соответствуют свойствам линейной червеобразной цепи, и для их объяснения привлечение столь искусственной модели как глобулярная частица отнюдь не обязательно.

Таблица 1

Гидродинамические и оптические характеристики макромолекул полимергомологического ряда привитого сополимера метилметакрилат — стирол с молекулярным весом прививки M 11 000 (привитый сополимер V)

Фракция, №	$M\cdot10^{-4}$	x_0	$P_A\cdot10^{-3}$	$[\eta]$, см³/г	$Y_0\cdot10^{52}$	$D\cdot\eta_0$	$[\eta]\cdot10^{6}$	$(\alpha_1-\alpha_2)$, 10^{25} см³	$f(S_B/P_B)$	P_B
1	3,2	0,89	3,5	96	14,3	12,1	62	710	0,57	60
2	2,7	0,92	2,4	93	—	—	70	830	0,47	50
3	2,6	0,91	2,3	90	12,1	15,6	57	700	0,45	50
4	2,3	0,91	2,1	87	10,2	18,7	60	780	0,50	55
5	2,1	0,92	1,7	77	9,1	22,9	54	780	0,44	50
6	1,8	0,92	1,5	75	7,9	27,5	40	780	0,44	50
7	0,6	0,90	0,6	50	3,8	86,7	21	470	0,33	36

Легче всего в этом убедиться, используя данные по вязкости гомологического ряда образцов сополимеров метилметакрилат (компонента А) — стирол (компонента В), имеющих гребнеобразную структуру, равную длину прививаемых цепей полистирола и частоту прививки и отличающихся лишь длиной основной цепи L_A, которая возрастает пропорционально молекулярному весу образца M.

Соответствующие экспериментальные данные, полученные для растворов в бромоформе [31], приведены в табл. 1. За исключением последнего, все образцы табл. 1 можно отнести к типу гребнеобразных, поскольку для них $L_A / L_B > 10$ (L_A и L_B — длины основной и прививаемой цепей, соответственно).

Если отложить экспериментальные значения $y = M / [\eta]$ как функцию $z = \sqrt{M}$, то точки ложатся на прямую *1* (рис. 2), в соответствии с формулой (13), т. е. с теорией вязкости линейных гауссовых цепей. Некоторое

отклонение точки, соответствующей образцу 7, по-видимому, вызвано отклонением его структуры от гребнеобразной ($L_A / L_B < 6$).

Полученная прямая проходит через начало координат, что соответствует значению $\alpha = 0{,}5$ и $K_\eta = 5{,}6 \cdot 10^{-4}$ в уравнении (14). Согласно (13), наклон прямой dy / dz позволяет определить длину сегмента A основной цепи исследуемых привитых сополимеров, если известен молекулярный вес при-

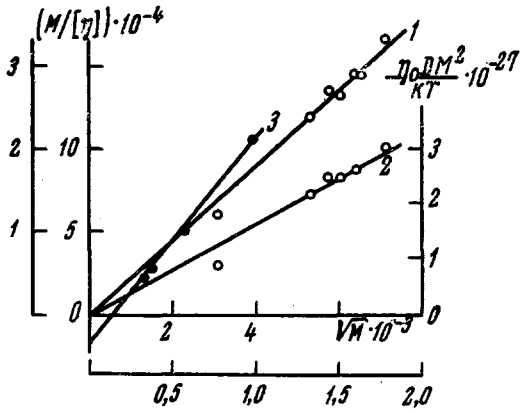

Рис. 2. Зависимость $M / [\eta]$ (*1*) и $\eta_0 DM^2 / kT$ (*2*) от $\sqrt{M}$ для фракций привитого сополимера V и зависимость $M / [\eta]$ (*3*) (внутренний масштаб) от $\sqrt{M}$ для сополимеров $9F$, $9F_1$, $9F_2$ и $9F_3$ (по данным работы [32])

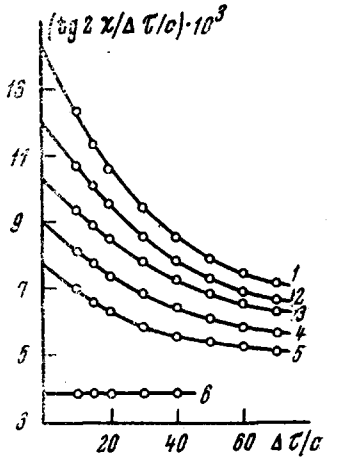

Рис. 3. Зависимость $\mathrm{tg}\, 2\chi / (\Delta\tau / c)$ от $\Delta\tau / c$ (*c* в *г*/100 *мл*) для фракций привитого сополимера V.

Кривые соответствуют фракциям: *1* — 1; *2* — 3; *3* — 4; *4* — 5; *5* — 6; *6* — 7

витого сополимера, приходящийся на единицу длины основной цепи M / L_A. Последний находим из соотношения

$$M / L_A = M_0 / \lambda (1 - x_0), \tag{15}$$

где M_0 и λ — соответственно молекулярный вес и длина мономерного звена основной цепи, а x_0 — имеет то же значение, что и в формуле (12).

Из (13) и (15) получаем для числа мономерных звеньев в сегменте основной цепи:

$$S_A = A / \lambda = [M_0 / \lambda^2 (1 - x_0)] (0{,}43\, N_A dy / dz)^{-2/3} \tag{16}$$

Используя наклон прямой *1* (рис. 2) и полагая $\lambda = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ *см*, $M_0 = 100$ и $x_0 = 0{,}9$, находим $S_A = 63$, что соответствует жесткости типичных полужестких цепных молекул [8, 17]. С другой стороны, значение $\alpha = 0{,}5$ в формуле (14) указывает на сильное внутримолекулярное гидродинамическое взаимодействие.

Таким образом, в привитом сополимере осуществляется редкий случай цепной молекулы, имеющей большую жесткость и в то же время образующей статистический клубок, практически непротекаемый растворителем. Возможность сочетания этих свойств, очевидно, вызвана большой величиной диаметра червеобразной цепи, моделирующей гребнеобразную молекулу.

Действительно, прохождение прямой *1* (рис. 2) через начало координат означает выполнение условий: $\lg (A / d) = 0{,}7$ по формуле (13), т. е. $d = 0{,}2\, A$, что, как будет показано ниже, по порядку величины согласуется с длиной и жесткостью привитых боковых цепей сополимера.

Однако для молекул привитых сополимеров значение $\alpha = 0{,}5$ не является нижним пределом. Как следует из (13), при достаточно большом

($d > 0{,}2\ A$) зависимость $M / [\eta]$ от $\sqrt{M}$ будет представлена прямой, отсекающей на оси ординат отрицательный отрезок; при этом с увеличением M вязкость $[\eta]$, очевидно, будет возрастать медленнее, чем $\sqrt{M}$, т. е. в зависимости (14) получим $\alpha < 0{,}5$. Подобный случай реализуется, например, для ряда образцов $9F$, $9F_1$, $9F_2$ и $9F_3$, исследованных в работе [32]; характеристика этих образцов дана в табл. 2, а зависимость $M / [\eta]$ от $\sqrt{M}$ представлена на рис. 2 (прямая *3*).

Вращательная диффузия. Другим, независимым источником информации о жесткости основной цепи привитого сополимера могут служить коэффициенты вращательной диффузии D его молекул, вычисляемые по углам ориентации двойного лучепреломления в потоке φ.

На рис. 3 приведена зависимость $\operatorname{tg} 2\chi / (\Delta\tau / c)$ от $\Delta\tau / c$, построенная по результатам измерений углов $\chi = \pi / 4 - \varphi$ при различных удельных напряжениях сдвига $\Delta\tau / c = g(\eta - \eta_0) / c$. Здесь g — градиент скорости, c — концентрация раствора, η и η_0 — вязкости раствора и растворителя.

Полученные кривые отсекают на оси ординат отрезки, равные $y_0 = 1 / (6[\eta]D\eta_0)$ [7]. Найденные таким методом значения $D\eta_0$ для исследованных образцов приведены в табл. 1.

Теория вращательной диффузии червеобразных цепей [12, 15] приводит к выражению

$$\eta_0 DM^2 / kT = 0{,}5[(M / LA)^{3/2}\sqrt{M} + (2{,}3 \lg A / d - 1{,}6)(M / L)^2 \cdot 1 / A], \qquad (17)$$

согласно которому зависимость $\eta_0 DM^2 / kT$ от $\sqrt{M}$ для полимергомологов должна изображаться прямой.

Подобное построение выполнено на рис. 2 с использованием значений $D\eta_0$, приведенных в табл. 1. Экспериментальные точки (кроме последней — фракция 7), хотя и с значительным разбросом, группируются около прямой *2*, проходящей через начало координат. Наклон прямой $dy / dz = 0{,}5(M / L_A A)^{3/2}$ позволяет вычислить длину сегмента основной цепи привитого полимера или величину S_A аналогично формуле (16). Значение, полученное для исследуемого ряда привитых полимеров $S_A = 79$, согласуется с приведенными выше данными вискозиметрических измерений. Пересечение прямой *2* (рис. 3) так же, как и прямой *1* (ср. (15) и (22)), с координатной системой в ее начале, означает сильное гидродинамическое взаимодействие, связанное с большим диаметром цепи d.

Таким образом, как вискозиметрические измерения, так и определение углов ориентации приводят к взаимно согласующимся данным о жесткости основной цепи гребнеобразных привитых сополимеров.

Существенно, что эти данные удовлетворительно согласуются с результатами непосредственного измерения размеров макромолекул методом светорассеяния [4, 31].

Оптическая анизотропия. Сведения о жесткости боковых групп могут быть получены из данных о величине двойного лучепреломления в потоке. В табл. 1 приведены характеристические величины двойного лучепреломления $[n] = \lim\limits_{c \to 0\ g \to 0} (\Delta n / g\eta_0 c)$ исследуемых фракций в бромоформе и соответствующие им значения сегментной анизотропии, вычисленной по формуле Куна:

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = [45nkT / 4\pi(n^2 + 2)^2]([n] / [\eta]) \qquad (18)$$

За исключением образца 7, для всех исследованных фракций величины анизотропии в пределах погрешности опыта совпадают, колеблясь около среднего значения $(\alpha_1 - \alpha_2) = 760 \cdot 10^{-25}$ *см*^{3}. Эта закономерность соответствует свойствам линейных цепных молекул в области молекулярных весов, где $L \gg A$ (для образцов 1—6 величина $L / A > 20$). Заниженное значение анизотропии для образца 7, по-видимому, связано как с невыполнением условий $L \gg A$ (для него $L / A < 10$), так и с отклонением от гребнеобразной структуры.

Подставляя в (12) значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и полагая $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{В}} = -28 \cdot 10^{-25}$ *см*^{3} [33], находим величины $f(S_{\text{В}} / P_{\text{В}})$ и $S_{\text{В}}$, приведенные в табл. 1. Для всех исследованных образцов величины $S_{\text{В}}$ одного порядка и соответствуют значениям $0{,}4 < S_{\text{В}} / P_{\text{В}} < 1$. Большое значение $S_{\text{В}} / P_{\text{В}}$ (близкое к единице) означает большую жесткость боковых цепей привитого полистирола и соответственно высокую степень ориентационной упорядоченности его мономерных звеньев, обеспечивающую большую анизотропию молекулы. Условие $S_{\text{В}} / P_{\text{В}} \approx 1$ фактически означает, что конформация боковых полистирольных цепей близка к форме слабо изогнутого стержня, перпендикулярного к основной цепи. По-видимому, с подобным же явлением столкнулся Филиппов [34], наблюдавший возрастание отрицательной анизотропии, пропорциональное длине боковой группы в ряду поли-α-олефинов.

Сравнение $S_{\text{А}}$ и $S_{\text{В}}$ (а также $P_{\text{В}}$) показывает, что эти величины одного порядка. Это значит, что длина сегмента основной цепи сравнима со статистическими размерами прививаемой боковой группы, определяющими поперечник d молекулы привитого полимера. Иными словами, условие $A / d \approx 1$, обеспечивающее, согласно (13), значение $\alpha = 0{,}5$ в формуле (14), для исследованного нами гомологического ряда привитых сополимеров выполняется.

Таким образом, оптические свойства молекул изучаемых привитых сополимеров вполне согласуются с их гидродинамическими свойствами, подтверждая соответствие червеобразной модели, выбранной для их описания.

Некоторые другие примеры. Если структура цепи гребнеобразного привитого сополимера соответствует условию $A / d \approx 1$, то из (13) и (16) следует:

$$S_{\text{А}} = [M_0[\eta] / 0{,}43\, N_{\text{А}} \sqrt{P_{\text{А}}} (1 - x_0)]^{2/3} \lambda^{-2}, \qquad (19)$$

и жесткость основной цепи может быть определена непосредственно по характеристической вязкости $[\eta]$ образца. Примеры применения формулы (19) к различным образцам приведены в табл. 2. Основная цепь образца 36/Ц является сополимером метилметакрилата и стирола (соотношение 1 : 1 мол.%), прививаемые цепи — полистирол. Мольная доля полистирола в макромолекуле привитого сополимера 0,97, что соответствует $x_0 = 0{,}94$. Основная цепь образца 125 — полибутилметакрилат. Все другие образцы получены прививкой полистирола на полиметилметакрилат. Образцы 1317 и 1340 получены в Страсбургском Центре макромолекулярных исследований и предоставлены авторам д-ром П. Ремппом. *

Все представленные в табл. 2 привитые сополимеры (за исключением $9F$ и $9F_3$) имеют гребнеобразную структуру, поскольку значения $P_{\text{А}} / P_{\text{В}}$ для них лежат в пределах от нескольких десятков до нескольких сотен. Они значительно различаются по длинам основных и прививаемых цепей, однако все характеризуются сравнительно большими значениями отношения $x_0 / (1 - x_0) = P_{\text{В}} / P_{\text{А}}^0$ ($P_{\text{А}}^0$ — степень полимеризации участка основной цепи между соседними точками прививки), лежащими в пределах 5—10. Последнее обстоятельство, по-видимому, играет решающую роль в гибкости основной цепи, поскольку, как показывают данные табл. 2, значения $S_{\text{А}}$, полученные для различных образцов, близки по порядку величины и лежат в пределах нескольких десятков, что соответствует жесткости типичных полужестких цепных молекул.

Использование экспериментальных величин $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и применение формулы (12) приводит к значениям $f(S_{\text{В}} / P_{\text{В}})$, представленным в табл. 2. Для всех образцов, имеющих гребнеобразную структуру, величина $f(S_{\text{В}} / P_{\text{В}})$ близка к единице, хотя длины их боковых цепей (т. е. $P_{\text{В}}$) различаются во много раз. Соответственно значения $(b_1 - b_2) / P_{\text{В}}$ по порядку величины близки для различных образцов. Таким образом, анизотропия

* Авторы пользуются случаем выразить благодарность д-ру П. Ремппу.

боковой цепи возрастает пропорционально ее длине, что соответствует конформации слабо изогнутого строения. Хотя жесткость цепей гребнеобразных молекул привитых сополимеров весьма велика, однако специфика их строения вносит существенные коррективы и в соотношение эффектов их макро- и микроформы.

Для молекул привитого сополимера величина $M^2 / v \approx M^2 / [\eta]$ велика по сравнению с гибкими цепными молекулами (большая средняя плотность молекулярного кубка объема v за счет большого d, малая величина $[\eta]$), и

Таблица 2

Жесткость и оптическая анизотропия макромолекул привитых сополимеров

Название образца	x_0	$P_A \cdot 10^{-3}$	P_B	$[\eta]$, $см^3/г$	S_A	$(\alpha_1-\alpha_2)$, 10^{25} $см^3$	$f(S_B/P_B)$	$\frac{(b_1-b_2)}{P_B}$, 10^{-25} $см^3$
46/Э	0,90	0,7	20	45	44	870	0,9	25
V	0,90	2,5	110	82	56	710	0,6	17
215	0,92	2,0	17	35	40	840	0,8	22
216	0,91	2,0	170	71	60	2600	1,9	53
36/Ц	0,94	4,2	38	142	90	2300	1,0	28
125	0,92	1,5	60	35	56	1190	0,9	25
1340	0,82	15,0	710	200	40	360	1,2	34
1317	0,85	13,0	121	262	50	470	1,1	31
$9F$	0,89	2,2	430	81		157	0,2	5,6
$9F_1$	0,89	4,9	430	76	33*	153	0,2	5,6
$9F_2$	0,88	6,2	430	106	—	374	0,6	17
$9F_3$	0,86	22,0	430	148	—	594	1,2	34

* Вычислено по наклону прямой 3 (рис. 2).

потому определяемая ею анизотропия макроформы велика, составляя основную долю эффекта формы, наблюдаемого на опыте [2, 32]. С другой стороны, для гребнеобразных привитых сополимеров анизотропия микроформы практически отсутствует вследствие близости продольных и поперечных размеров сегмента ($S_A \approx P_B$).

Приведенные экспериментальные данные и их теоретический анализ показывают, что конформационные, оптические и гидродинамические свойства гребнеобразных молекул привитых сополимеров, по крайней мере, качественно могут быть поняты на основе модели полужесткой червеобразной цепи. При этом характерной особенностью рассмотренных гребнеобразных структур является сочетание большой жесткости цепи основного скелета с повышенной средней плотностью распределения массы макромолекулы по объему молекулярного клубка (по сравнению с обычными гибкоцепными полимерами).

О причинах большой жесткости как основной, так и боковых цепей исследуемых привитых сополимеров в настоящее время можно делать лишь качественные предположения. Так, в одной из высказанных гипотез [30, 32] специфическое строение макромолекул привитого сополимера объясняется несовместимостью молекулярных цепей полистирола и полиметилметакрилата. Хотя несовместимость компонентов и может играть роль в некоторых специальных явлениях (например, в зависимости вязкости растворов от температуры [35] и состава смешанного растворителя [30]), однако объяснение большой жесткости (и упорядоченности) цепей привитого сополимера влиянием только несовместимости представляется сомнительным. Это можно иллюстрировать на примере привитого сополимера, полученного прививкой поли-2-винилпиридина на тот же полимер и имеющего характеристики: $M_0 = 105$, $P_A = 760$, $P_B = 28{,}5$, $x_0 = 0{,}89$, $[\eta] = 55$ $см^3/г$ [35]. Подстановка этих величин в формулу (19) приводит к

значению $S_A = 50$, что соответствует той же жесткости основной цепи, что и для большинства привитых сополимеров метилметакрилата со стиролом.

С другой стороны, особенно большая анизотропия наблюдается в тех случаях, когда при большой длине боковой цепи достаточно велико отношение $x_0 / (1 - x_0)$, т. е. когда достаточно тесно одна к другой расположены боковые цепи. Это обстоятельство показывает, что причину большой жесткости и упорядоченности молекул привитых сополимеров следует искать во взаимодействии его боковых цепей. Представляется вероятным, что это взаимодействие приводит к образованию внутримолекулярных структур с высокой степенью ориентационного порядка, обеспечивающих большую оптическую анизотропию макромолекулы. Являются ли такие структуры специфическими свойствами цепей полистирола, содержащих ароматические циклы и, следовательно, способных к сильному дисперсионному взаимодействию, или их образование возможно и при другом строении прививаемых цепей,— вопрос, решение которого требует дальнейших экспериментальных исследований.

Выводы

1. С использованием теории оптической анизотропии полужестких цепных молекул получено выражение для разности двух главных поляризуемостей гребнеобразной молекулы, учитывающее гибкость как основной, так и боковых ее цепей.

2. Показано, что гидродинамические и оптические свойства привитых сополимеров с гребнеобразными молекулами могут быть описаны в рамках теории полужестких червеобразных цепей. При этом экспериментальные данные по характеристической вязкости и поступательной и вращательной диффузии молекул привитого полимера позволяют определить жесткость их основных цепей, а величина оптической анизотропии — жесткость боковых прививаемых цепей.

3. Приведены экспериментальные данные по вязкости и двойному лучепреломлению в потоке для растворов образцов привитых сополимеров полиметилметакрилат — полистирол, отличающихся длинами основной и прививаемых цепей и частотой прививки, но имеющих, как правило, гребнеобразную структуру. Эти данные обсуждаются на основе теорий оптических и гидродинамических свойств червеобразных молекул.

4. Значения характеристических вязкостей и коэффициентов вращательной диффузии (т. е. углов ориентации двойного лучепреломления) используются для определения числа мономерных звеньев S_A в сегменте Куна основной цепи. Два указанных метода приводят к согласующимся результатам, давая для S_A значения, на порядок превышающие величину, получаемую обычно для гибких цепных полимеров.

5. Хотя привитые сополимеры являются цепными молекулами с большой жесткостью, в отличие от других жесткоцепных молекул, они характеризуются слабой зависимостью характеристической вязкости от молекулярного веса. Это свойство объясняется большой величиной поперечника d червеобразной цепи, моделирующей молекулу гребнеобразного привитого сополимера.

6. Сегментная анизотропия молекул привитых сополимеров, полученная по величине двойного лучепреломления в потоке, используется для определения числа мономерных звеньев S_B в сегменте боковых привитых цепей. Полученные таким образом значения S_B оказываются весьма значительными и соответствуют конформациям боковых цепей, близким к форме слабо изогнутого стержня.

7. В отличие от других жесткоцепных молекул, оптический эффект формы в растворах привитого сополимера практически является анизотропией макроформы его молекул. Это обстоятельство объясняется повышен-

ной средней плотностью макромолекулярного клубка привитого полимера по сравнению с линейными цепными молекулами.

8. Высказывается предположение, что наблюдаемая на опыте большая жесткость цепей привитого полимера вызывается взаимодействием боковых групп, приводящим к образованию внутримолекулярных структур с высокой степенью ориентационного порядка.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
29 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 5, 3, 1963.
2. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 6, 400, 1964.
3. И. А. Барановская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек соед., 7, 884, 1965.
4. В. Н. Цветков, Г. А. Андреева, И. А. Барановская, В. Е. Эскин, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, J. Polymer Sci., C 16, 239, 1967.
5. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
6. H. Kuhn, F. Moning, W. Kuhn, Helv. chim. acta, 36, 731, 1953.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
8. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Н. А. Межерицкая, Л. С. Болотникова, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 74, 80.
9. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., 7, 1104, 1965.
10. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. Н. Пахомов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., A9, 3, 1967.
11. G. Porod, Monatsh., 80, 251, 1949.
12. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberberg, J. Polymer Sci., 14, 193, 1953.
13. J. Kirkwood, J. Polymer Sci., 12, 1, 1954.
14. J. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
15. J. Hearst, J. Chem. Phys., 38, 1062, 1963; 40, 1506, 1964.
16. Polymer Handbook, Editors. J. Brandrupa, E. Immergut, Inters, N. Y., 1965.
17. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штенникова, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., A10, 547, 1968.
18. P. Doty, B. McGill, S. Rise, Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 44, 411, 1958.
19. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, И. Н. Штенникова, В. Р. Глушенкова, Г. В. Тарасова, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1098, 1965.
20. T. Altares, D. Wyman, V. Allen, J. Polymer Sci., A2, 4533, 1964.
21. В. Н. Цветков, Т. И. Гармонова, Р. П. Станкевич, Высокомолек. соед., 8, 980, 1966.
22. U. Bianchi, M. Dalpiaz, E. Patrone, Makromolek. Chem., 80, 112, 1964.
23. C. Rossi, C. Cuniberty, J. Polymer Sci., B2, 681, 1964.
24. C. Rossi, U. Bianchi, V. Magnosco, J. Polymer Sci., 30, 175, 1958.
25. C. Rossi, U. Bianchi, E. Bianchi, Makromolek. Chem., 41, 31, 1960.
26. С. И. Кленин, В. Л. Мигдал, С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 8, 882, 1966.
27. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., 8, 1466, 1966.
28. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 165, 360, 1965.
29. И. А. Барановская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 878, 1965.
30. J. Gallot, Théses de l'universite de Strasbourg, 1964.
31. Т. Кадыров, А. Н. Черкасов, И. А. Барановская, В. Е. Эскин, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A9, 2094, 1967.
32. P. Gramain, J. Leray, H. Benoit, International Symposium Makromolecular Chemistry, Prague, 1965, p. 521; P. Gramain, Thèses de l'universite de Strasbourg, 1966.
33. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 127, 840, 1959.
34. W. Philippoff, E. G. N. Tornquist, International Symposium Makromolecular Chemistry, Tokyo — Kyoto, 1966, preprint 4.3.19.
35. A. Dondos, Makromolek. Chem., 99, 275, 1966.

STRUCTURE, CONFORMATION AND CHAIN RIGIDITY OF GRAFT-COPOLYMERS

V. N. Tsvetkov, S. Ya. Magarik, T. Kadyrov, G. A. Andreeva

Summary

Expression for optical anisotropy of comb-like molecule taking into account flexibility of the backbone and the side chains was obtained Hydrodynamic and optical behavior of graftcopolymer with comb-like molecules can be threated in terms of theory of semirigid worm-like chains. Rigidity of the backbone chain can be determined on hydrodynamic behavior of macromolecules (viscosity, rotational and translational diffusion) and rigidity of the side grafted chains on optical anisotroyl. Found rigidity of the back bone chain of some graft-copolymers turns out to be by order higher than for flexible chain molecules and corresponds to one of typical semirigid chain molecules. At the samo time dependence of rotational friction and viscosity of graft-copolymers on molecular weight is weak due to big value of diameter of worm-like molecule modiling the molecule of graft-copolymers. Rigidity of the side chains is quite high and their conformation is close to slighty bended rod. This is assigned to interaction of side groups resulting in intramolecular structures with degree of orientation order.