

УДК 678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ СЕДИМЕНТАЦИИ И ДИФФУЗИИ  
МАКРОМОЛЕКУЛ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ**

***A. Н. Черкасов, Т. Н. Осипова, С. И. Кленин***

Специфическое строение макромолекул привитых сополимеров проявляется в ряде свойств, отличающих их поведение в растворе от поведения линейных гомополимеров. Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию привитых сополимеров, в настоящее время существуют различные точки зрения на структуру таких макромолекул в растворе [1—4,5].

Гидродинамические исследования растворов таких сополимеров, проводившиеся до сих пор, касались в основном свойств различных по строению образцов привитых сополимеров.

Однако наиболее ценная информация о внутренней структуре таких макромолекул в растворе, об их взаимодействии с растворителем, может быть получена из сопоставления гидродинамических характеристик полимергомологического ряда.

В настоящей работе такое сопоставление данных по седиментации и диффузии проведено для ряда образцов близких по строению привитых сополимеров полиметилметакрилат — полистирол (ПММА — ПС). Привитые сополимеры содержат приблизительно одно и то же весовое количество ПС ( $\sim 90\%$ ); боковые цепи ПС во много раз меньше основной цепи ПММА.

Полученные результаты, так же как и в работе [6], обсуждаются в рамках теории полужестких червеобразных цепей.

Кроме того, проведено параллельное исследование концентрационных зависимостей диффузии и седиментации, которое позволило получить дополнительную информацию о структуре этих привитых сополимеров, а также об их межмолекулярном взаимодействии в растворах.

**Экспериментальная часть**

Исследовавшиеся нами образцы привитых сополимеров ПММА—ПС были получены по описанной ранее методике [7] \*. Образцы были расфракционированы методом дробного осаждения в системе бензол — хлорбензол петролейным эфиром.

Коэффициенты диффузии  $D$  образцов сополимеров определяли на поляризационном диффузометре [8].

Константы седиментации  $s$  измеряли на ультрацентрифуге УЦА-5 (СКБ БФЭМ, Москва) с использованием поляризационно-интерферометрической оптики [9], а также оптики Филшота — Свенсона [9].

Для полидисперсных образцов расчет констант седиментации проводили по скорости движения медианы, а также по скорости движения координат, рассчитанных по первому и второму моментам седиментационной кривой.

Применение указанных методов дало совпадающие результаты. Учет влияния эффекта секториального разбавления на величину константы седиментации проводили

\* Авторы пользуются случаем выразить благодарность Г. А. Андреевой за любезно предоставленные образцы привитых сополимеров.

введением эффективной концентрации ( $c_{\text{эфф}}$ )

$$c_{\text{эфф}} = c_0 (\gamma_0 / \bar{\gamma})^2, \quad (1)$$

где  $c_0$  — исходная концентрация раствора;  $\gamma_0$  — расстояние от оси вращения до мениска;  $\bar{\gamma}$  — среднее значение координат  $\gamma$ .

При расчетах констант седиментации учитывалось также влияние гидростатического сжатия на величину  $s$  по формулам [9]

$$s = s_p \frac{1}{1 - K_p}, \quad (2)$$

$$K = a' + \frac{\bar{\nu} \rho_0 \beta'}{1 - \bar{\nu} \rho_0}, \quad (2a)$$

$$p = \frac{\rho_0}{2} \omega^2 (\bar{\gamma}^2 - \gamma_0^2), \quad (2b)$$

где  $s_p$  — измеряемая константа седиментации;  $\bar{\nu}$  — удельный парциальный объем;  $\rho_0$  — плотность растворителя;  $\omega$  — величина угловой скорости;  $a'$  и  $\beta'$  — поправочные коэффициенты для учета влияния давления на вязкость и плотность растворителя соответственно.

Для некоторых опытов была проведена экстраполяция к мениску — процедура, учитывающая оба этих эффекта [10].

Значения  $s$ , полученные методом экстраполяции, совпали со значениями  $s$ , исправленными по формулам (1) и (2).

Содержание полистирола в образцах привитых сополимеров ( $x$ ) определяли с помощью поляризационного диффузометра [11].

Для исследовавшихся образцов привитых сополимеров были также определены величины вторых вириальных коэффициентов ( $A_2$ ). Значения  $A_2$  определяли на визуальном нефелометре по наклону зависимостей  $C H/R$  от концентрации (здесь  $R$  — интенсивность рассеяния раствора концентрации  $C$ ;  $H$  — оптическая постоянная). Измерения светорассеяния проводили в бутилацетате и хлороформе в интервале концентраций (0,1—0,8%).

Молекулярные веса привитых сополимеров ( $M_{\text{пр}}$ ) и их основных цепей ( $M_0$ ) определяли по формуле Сведенберга, а молекулярные веса боковых цепей полистирола ( $M_b$ ) по значению их коэффициентов диффузии в бензоле с использованием формулы  $D_0 = 1,2 \cdot 10^{-4} M^{-0,5}$  [12, 13].

Среднеквадратичные радиусы инерции макромолекул привитых сополимеров ( $R_D^{2,1/2}$ ) определяли по значениям  $D_0$  [9, 14].

Основные характеристики исследовавшихся сополимеров приведены в таблице.

#### Основные характеристики исследовавшихся образцов привитых сополимеров

Образец	Растворитель	$M_{\text{пр}} \cdot 10^{-3}$	$x, \%$	$M_0 \cdot 10^{-3}$	$M_b \cdot 10^{-3}$	$s_0 \cdot 10^3$	$D_0 \cdot 10^7$	$A_2 \cdot 10^4$	$(R_D^{2,1/2}) A$	$[\eta]$	$K_s$	$K_D$	$K_s / [\eta]$	$K_S D / [\eta]$
1317 *	Бутилацетат	7600	89	1300	12	35,5	0,55	0,23	780	1,35	3,2	1,5	2,4	1,5
5	Бутилацетат					23	1,27	0,30	340	0,55	1,87	0,25	3,4	1,8
	Хлороформ	2100	91	250	11	—	1,5	0,7	360	0,75	—	0,65	—	—
4/1	Хлороформ	2020	92	50	2,7	—	1,65	—	330	—	—	0,5	—	—
2/13	Бутилацетат					11,3	1,5	—	290	0,18	0,5	0,17	2,8	1,4
	Хлороформ	870	94	50	5,5	—	1,75	—	310	0,31	—	0,2	—	—
216/II	Бутилацетат					13,3	1,92	0,30	220	0,35	0,78	0,1	2,2	1,2
	Хлороформ	800	92	210	17	—	2,3	—	240	—	—	—	—	—
4/III	Бутилацетат	600	92	50	2,7	10,7	2,2	—	200	0,2	0,66	—	3,3	—
215/I	Бутилацетат					10,0	2,45	0,22	180	—	—	—	—	—
	Хлороформ	460	90	210	1,7	—	2,7	—	200	—	—	—	—	—
ПС	Бутилацетат	910	100	—	—	—	—	1,2	—	—	—	—	—	—

\* Образец 1317 был любезно предоставлен нач. доктором П. Ремптом из Страсбургского центра исследования макромолекул (Франция).

## Обсуждение результатов

Зависимость  $s_0$  и  $D_0$  от молекулярного веса  $M_{\text{пр}}$ . Как видно из таблицы, различные образцы сополимеров имели приблизительно одинаковый состав ( $\bar{x} = 90\%$ ) и отличались значениями молекулярных весов основы и боковых цепей. Несмотря на значительное различие величин  $M_b$  (от  $1,7 \cdot 10^3$  до  $17 \cdot 10^3$ ) размеры боковых цепей остаются во много раз меньше размеров основной цепи. Поэтому размеры исследовавшихся сополимеров определяются прежде всего размерами цепей ПММА [3, 4], что,

учитывая примерно постоянный состав образцов привитых сополимеров, дает нам основание рассматривать такие макромолекулы, как подобные структуры полимергомологического ряда.

Действительно, если отложить значения  $s_0$  и  $D_0$ , измеренные в бутилацетате, от  $M_{\text{пр}}$  в двойном логарифмическом масштабе для образцов сополимеров, исследовавшихся в данной работе, а также в [15], получим прямые (рис. 1), удовлетворяющие соотношениям

$$s_0 = 1,6 \cdot 10^{-15} M^{0,5}, \quad (3)$$

$$D_0 = 1,8 \cdot 10^{-4} M^{-0,5}. \quad (4)$$

Рис. 1. Зависимость коэффициентов диффузии  $D_0$  (1) и констант седиментации  $s_0$  (2) от молекулярного веса  $M_{\text{пр}}$  для образцов привитых сополимеров в бутилацетате

аналогичным зависимостям  $s_0$  и  $D_0$  для линейных гомополимеров в  $\theta$ -растворителе. Показатель степени 0,5 в соотношениях (3) и (4) свидетельствует о слабом термодинамическом взаимодействии полимер — растворитель для макромолекул привитых сополимеров в бутилацетате. Это подтверждается независимыми измерениями значений  $A_2$  для образцов сополимеров в бутилацетате, а также в хлороформе. Заметим, что размеры макромолекул привитых сополимеров в этих разных по качеству для его компонентов растворителях оказываются близкими.

Слабое влияние объемных эффектов на размеры макромолекул сополимеров в растворе позволяет описывать свойства таких макромолекул в рамках теорий, учитывающих только гидродинамическое взаимодействие.

Так, используя зависимость коэффициента поступательного трения от молекулярного веса, полученную Хирстом и Штокмайером [16] для червеобразной цепи [17] методом Кирквуда [18], можно определить персистентную длину ( $a$ ) макромолекулы, связанную с числом мономерных звеньев в статистическом сегменте  $S$  соотношением  $S = 2a/l_0$  (где  $l_0$  — длина мономерного звена). Если экспериментальные данные по диффузии или седиментации представить в виде зависимости  $s_0/1 - \bar{v}_0 = M_{SD}D_0/RT$  от  $\sqrt{M}$ , то точки лягут на прямую, описывающуюся уравнением

$$\frac{s_0}{1 - \bar{v}_0} \equiv \frac{M_{SD}D_0}{RT} = 1,76 \cdot 10^{-17} \frac{M_L}{\eta_0} \left( \frac{a}{\beta} + \ln \frac{2a}{\beta} - 2,431 + \dots \right) + 3,24 \cdot 10^{-17} \sqrt{\frac{M_L}{2a}} \frac{1}{\eta_0} \sqrt{M}, \quad (5)$$

где  $M_L$  — молекулярный вес, приходящийся на единицу контурной длины макромолекулы;  $a$  и  $\beta$  — размеры структурного элемента в теории Кирквуда.

Поскольку, как указывалось выше, свойства макромолекул привитых сополимеров определяются свойствами их основы, можно моделировать такую макромолекулу червообразной моделью, равной по длине основной цепи, с молекулярным весом  $M_{\text{пр}}$ , распределенным равномерно по ее длине. В этом случае величина  $M_L$  определяется выражением

$$M_L = \frac{M_{\text{пр}} m_0}{M_0 l_0} = \frac{m_0}{(1-x)l_0}, \quad (6)$$

где  $l_0$  и  $m_0$  — длина и вес мономерного звена основной цепи.

При применении теории Хирста и Штокмайера к такой модели макромолекулы привитого сополимера уравнение (5) примет вид:

$$\frac{s_0}{1 - \bar{v}_0} \equiv \frac{D_0 M_{\text{пр}}}{RT} = 1,76 \cdot 10^{-17} \frac{m_0}{l_0(1-x)\eta_0} \left( \frac{\alpha}{\beta} + \ln \frac{Sl_0}{\beta} - 2,431 + \dots \right) + 3,24 \cdot 10^{-17} \sqrt{\frac{m_0}{S(1-x)}} \frac{1}{\eta_0 l_0} \sqrt{M_{\text{пр}}} \quad (7)$$

На рис. 2 представлен график зависимости  $(D_0 M_{\text{пр}} / RT) \cdot \sqrt{(1-x) / (1-\bar{x})}$  от  $\sqrt{M_{\text{пр}}}$  для исследованных образцов в бутилацетате. Определенная таким образом средняя величина  $S$  для образцов сополимеров с содержанием полистирола  $90 \pm 5\%$  и длиной боковой цепи  $M_b = (10 \pm 8) \cdot 10^3$  оказалась равной  $70 \pm 20$  мономерных единиц основной цепи, что хорошо совпадает с величиной  $S$ , определенной для привитого сополимера 5 из данных по двойному лучепреломулению в потоке ( $S = 60$  единиц) [14].

Совпадение величин  $S$ , полученных двумя различными методами, дает основание рассматривать макромолекулы привитого сополимера в растворе в виде структуры, свойства которой определяются молекулярными характеристиками основной цепи.

Как уже указывалось [5, 14], полученные значения  $S$  свидетельствуют о значительной термодинамической жесткости макромолекул привитых сополимеров, на порядок превосходящей жесткость линейной цепи ПММА и близкой к величинам  $S$  для полужестких макромолекул (например, для производных целлюлозы величина  $S$  составляет от 20 до 40 мономерных единиц). Обычно увеличение термодинамической жесткости цепи приводит к увеличению протекаемости макромолекул молекулами растворителя. Однако несмотря на высокое значение  $S$  макромолекулы сополимеров являются гидродинамически непротекаемыми, о чем свидетельствует показатель степени 0,5 в соотношениях (3) и (4). Такое отличие в гидродинамическом поведении макромолекул привитых сополимеров от поведения известных полужестких макромолекул можно объяснить сравнительно большими поперечными размерами макромолекул сополимеров из-за наличия боковых полистирольных цепей. Используя график на рис. 2, можно оценить диаметр макромолекулы сополимера по величине начального отрезка, отсекаемого прямой  $(D_0 M_{\text{пр}} / RT) \sqrt{(1-x) / (1-\bar{x})}$  от  $\sqrt{M_{\text{пр}}}$ .

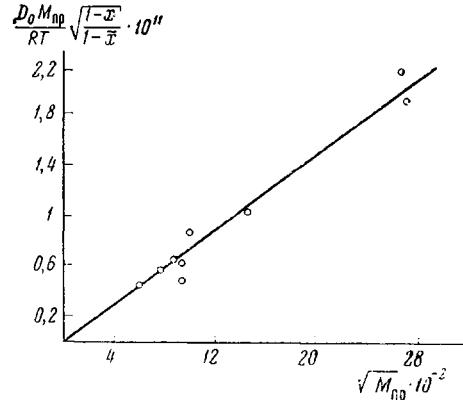


Рис. 2. Зависимость величин  $(D_0 M_{\text{пр}} / RT) \sqrt{(1-x) / (1-\bar{x})}$  от  $\sqrt{M_{\text{пр}}}$  для образцов привитых сополимеров в бутилацетате

Аппроксимируя макромолекулу привитого сополимера моделью касающихся сфер ( $\alpha = \beta$ ), можно оценить среднее значение диаметра  $a = 30-100 \text{ \AA}$ .

Таким образом, отсутствие протекаемости макромолекул привитых сополимеров можно, по-видимому, объяснить сравнительно небольшим отношением персистентной длины макромолекулы к ее поперечным размерам ( $a/\alpha \approx 2$ ), близким к величинам ( $a/\alpha = 5-10$ ) для линейных гибких макромолекул и олигомеров, в то время как отношение  $a/\alpha$  для

протекаемых макромолекул с большой термодинамической жесткостью составляет несколько десятков. Очевидно, что отношение  $a/\alpha$  может служить критерием для характеристики гидродинамического поведения макромолекул в растворе.

Рассмотрение гидродинамического поведения макромолекул сополимеров в рамках теории полужестких червеобразных цепей позволяет, таким образом, объяснить большую жесткость основных цепей макромолекул существованием стерических препятствий к их сворачиванию, обусловленных массивной полистирольной оболочкой.

Отметим, что аналогичное увеличение жесткости цепи с увеличением размеров боковых радикалов наблюдали и при исследовании поступательной диффузии линейных макромолекул (увеличение размеров поли-пара-третичного бутилфеналметакрилата по сравнению с размерами ПММА) [19].

Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии в бутилацетате (1) и в хлороформе (2) для образцов привитых сополимеров 5 (кривые 1, 2); 2/13 (кривые 3, 4); 4 (кривая 5); 1317 (кривая 6); 216/II (кривая 7) в сравнении с аналогичными зависимостями для линейного полистирола [18] ( $M = 3,5 \cdot 10^6$ ) в тетрахлорметане (кривая 8) и метилэтилкетоне (кривая 9)

Увеличение термодинамической жесткости макромолекул привитых сополимеров из-за стерических особенностей их строения согласуется также с данными по двойному лучепреломлению в потоке — явлению, более чувствительному к строению макромолекул, из которых следует зависимость параметра  $S$  от длины боковых цепей макромолекулы [5, 20], или в рамках используемой модели от ее поперечных размеров.

**Зависимость  $D$  и  $s$  от концентрации  $c$ .** Как известно, концентрационная зависимость коэффициента диффузии вызвана как возрастанием осмотического давления, так и гидродинамического взаимодействия растворенных молекул с возрастанием концентрации. Используя выражение для концентрационных зависимостей градиента осмотического давления  $dc/dc$  и коэффициента поступательного трения  $f$ , можно получить формулу, описывающую концентрационную зависимость коэффициента диффузии

$$D = D_0(1 + K_D c + K_D' c^2 + \dots), \quad (8)$$

где  $K_D = 2A_2M - K_S$ ;  $K_S$  — параметр, характеризующий концентрационную зависимость  $f$  в линейном приближении;  $K_D'$  — постоянная для данной системы полимер — растворитель, зависящая от высших членов разложения  $dc/dc$  и  $f$  по степеням  $c$ .

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости  $D$  для образцов привитых сополимеров в двух растворителях (хлороформ — хороший

растворитель для ПС и ПММА, бутилацетат — плохой растворитель) (кривые 1—7). На том же рисунке представлены для сравнения концентрационные зависимости  $D$  для образца линейного полистирола в хорошем (кривая 8) и плохом (кривая 9) растворителях [19].

При сравнении кривых  $D$  и  $c$  для образцов сополимеров с аналогичными кривыми для линейного гомополимера обращает на себя внимание малый начальный наклон кривых концентрационных зависимостей  $D$  для сополимеров в разных по качеству растворителях (малые значения  $K_D$ ). Слабая зависимость  $D$  от  $c$  при малых концентрациях вызвана незначи-

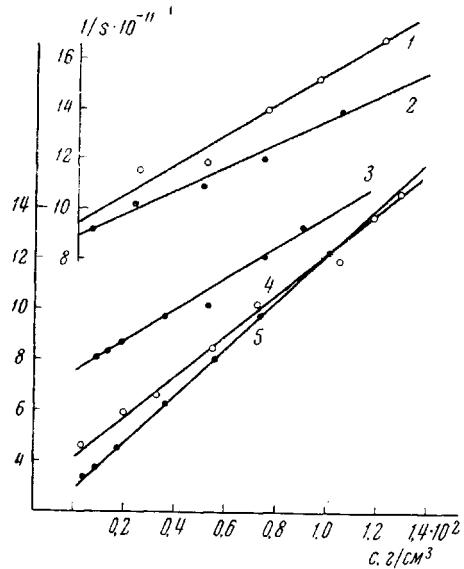


Рис. 4

Рис. 4. Концентрационные зависимости константы седиментации для образцов привитых сополимеров в бутилацетате:

1 — 4/III; 2 — 2/13; 3 — 216/I; 4 — 5; 5 — 1317

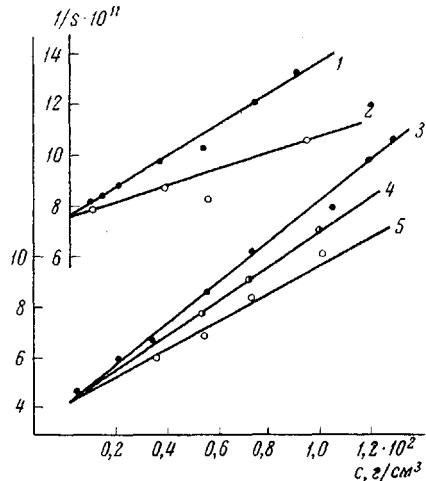


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость константы седиментации от концентрации и угловой скорости для образцов привитых сополимеров:

216 (1 —  $40 \cdot 10^3$ ; 2 —  $10 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$ ) и 5 (3 —  $40 \cdot 10^3$ ; 4 —  $20 \cdot 10^3$ ; 5 —  $10 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$ )

тельным термодинамическим взаимодействием макромолекул сополимеров с растворителем (малые значения  $A_2$ ) как в бутилацетате, так и в хлороформе.

Зависимость  $D$  от  $c$  для линейных полимеров достигает насыщения в области концентраций 0,5—0,7% (рис. 3). Для привитых сополимеров область насыщения сдвинута в сторону значительно больших концентраций (2—3%), что свидетельствует о значительной компактности этих макромолекул и связанной с этим более слабой зависимостью коэффициента трения от концентрации. Такая компактность сополимеров обусловлена, как указывалось выше, большими поперечными размерами цепи, сравнимыми с ее персистентной длиной.

Интересно отметить разницу в ходе концентрационных зависимостей  $D$  в хлороформе для двух образцов привитых сополимеров, отличающихся только длинами боковых цепей (образцы 5 и 4/1). Так, при практически одинаковых значениях  $D_0$  концентрационная зависимость  $D$  для сополимера 5 ( $M_b = 11\ 000$ ) имеет вид монотонно возрастающей функции до концентрации 3,5%, в то время как для сополимера 4/1 ( $M_b = 2700$ ) аналогичная зависимость растет быстрее при малых концентрациях, но имеет насыщение при концентрациях 2—2,5%. Такое отличие в ходе зависимостей  $D$  от  $c$  для этих образцов свидетельствует о значительном влиянии

длины боковой цепи на межмолекулярное взаимодействие привитых сополимеров в растворе.

На рис. 4 приведены зависимости  $1/s$  от  $c$

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{s_0}(1 + K_s c), \quad (9)$$

по наклону которых можно определить величину  $K_s$ .

Обычно концентрационная зависимость константы седиментации характеризуется отношением параметра  $K_s$  к характеристической вязкости  $[\eta]$ . Величина  $K_s/[\eta]$  определяется как гидродинамическими свойствами

растворенных макромолекул, так и термодинамикой их растворов. Например, для случая непротекаемых жестких сфер можно, используя теоретическую формулу Бюргерса для концентрационной зависимости константы седиментации [21] и формулу Эйнштейна для характеристической вязкости, получить предельное значение параметра  $K_s/[\eta] = 2,75$ . Для полужестких макромолекул (производные целлюлозы, нативная ДНК) экспериментальные значения  $K_s/[\eta]$  составляют величину 0,3–1 [22, 23]. Для гибких линейных полимеров в хороших растворителях величина  $K_s/[\eta]$  равна 1,6–1,7 [24], она уменьшается с ухудшением растворителя до величины 0,3–0,5 в  $\theta$ -растворителе [25].

Значения  $K_s/[\eta]$ , полученные для образцов привитых сополимеров в бутилацетате, оказались аномально большими — от 2,2 до 3,6. Значения параметров  $K_s/[\eta]$  можно также найти из концентрационных зависимостей коэффициента диффузии. Так, аппроксимируя кривые  $D$  от  $c$  на рис. 3 параболами (8), получаем значения параметров  $K_D$ , из которых, используя независимо определенные значения  $A_2$ , получаем величины  $K_s(K_{SD})$  и

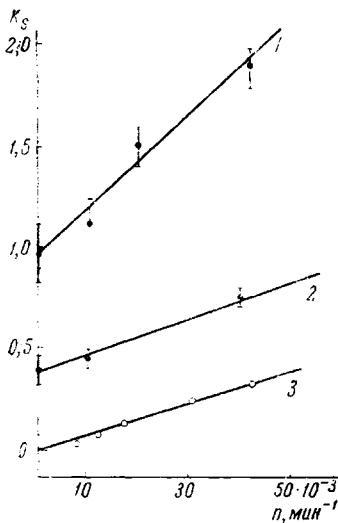
Рис. 6. Зависимость  $K_s$  от угловой скорости для привитых сополимеров 5 (прямая 1) и 216/II (прямая 2) в сравнении с аналогичной зависимостью для ПВМА в  $\theta$ -растворителе [26] (прямая 3)

$K_{SD}/[\eta]$ . Видно, что значения  $K_{SD}/[\eta]$ , полученные из концентрационных зависимостей  $D$  и величин  $A_2$ , лежат в интервале от 1,2 до 1,8, что близко к обычным значениям  $K_s/[\eta]$  для линейных гомополимеров.

Такое различие в концентрационных зависимостях коэффициента поступательного трения в явлениях седиментации и диффузии наблюдалось до сих пор только для линейных гомополимеров в  $\theta$ -растворителях. Так, известно, что величины  $K_s$ , определенные из данных по седиментации в  $\theta$ -растворителе, отличны от нуля [25, 26], в то время как величины  $K_D$  для полимеров в  $\theta$ -растворителе равны нулю.

Однако если рассматривать движение макромолекул в процессе седиментации при уменьшении центробежной силы, действующей на макромолекулу (уменьшение угловой скорости), то в пределе при  $\omega \rightarrow 0$  мы должны прийти к гидродинамическим закономерностям движения макромолекул, осуществляющимся в процессе диффузии.

На рис. 5 приведена зависимость  $1/s$  от  $c$  для двух образцов привитых сополимеров в бутилацетате при разных значениях угловой скорости. Видно, что с уменьшением угловой скорости величина  $K_s$  убывает. Если теперь отложить величину  $K_s$  от  $n$  ( $n$  — величина угловой скорости, выраженная в числах оборотов в минуту), то такая зависимость выразится прямой, причем экстраполированное значение  $K_s$  при  $n = 0$  совпадает со значениями  $K_{SD}$ , определенными из концентрационных зависимостей ко-



эффективента диффузии (рис. 6, прямые 1 и 2). Полученная зависимость  $K_S$  от  $n$  свидетельствует о том, что аномально высокие значения  $K_S/[\eta]$ , полученные при конечных значениях угловой скорости, не являются прямым следствием структуры макромолекул привитых сополимеров в растворе, а вызваны неким специфическим гидродинамическим взаимодействием, возникающим между макромолекулами сополимеров в явлении седиментации.

Поскольку до настоящего времени существование специфического гидродинамического взаимодействия наблюдалось только для линейных гомополимеров в  $\theta$ -растворителе [26, 27] (рис. 6, кривая 3), естественно предположить, что существование такого взаимодействия для образцов привитых сополимеров вызвано значительным межмолекулярным притяжением.

Как следует из анализа экспериментальных данных, макромолекулы привитых сополимеров могут быть моделированы линейными цепями, равными по длине основе с равномерным распределением плотности по длине. Хотя эта грубая модель является хорошим приближением для описания гидродинамических свойств изолированных макромолекул, естественно предположить, что в реальной макромолекуле равномерность в распределении боковых цепей по длине основы может нарушаться. Такое нарушение равномерности прививки должно привести к появлению участков с повышенным содержанием полистирольных цепей, а также участков с обнаженной основной цепью, что делает возможным, кроме существования контактов ПС—ПС, также и существование контактов ПС—ПММА и ПММА—ПММА.

Поскольку вследствие явления несовместимости контакты ПС—ПММА являются энергетически менее выгодными, чем контакты ПС—ПС и ПММА—ПММА, макромолекула привитого сополимера должна иметь конформацию, которая обеспечит максимальное число контактов между участками основной цепи. Образованием таких энергетически устойчивых конформаций можно, по-видимому, объяснить аномальный ход зависимости характеристической вязкости от температуры, отмеченный в работе [28].

Можно полагать, что повышение температуры делает возможным разрыв контактов между участками основной цепи, приводящий к резкому изменению размеров макромолекул. Существование неоднородностей в прививке ПС по длине основной цепи может, очевидно, проявляться и в образовании аналогичных межмолекулярных контактов, ведущих к возрастианию сил межмолекулярного притяжения и возникновению специфического гидродинамического взаимодействия в явлении седиментации.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. Н. Цветкову и В. Е. Эскину за интерес, проявленный к работе и полезную дискуссию.

#### Выводы

1. В широком интервале молекулярных весов проведено исследование диффузий и седиментации образцов привитых сополимеров полиметилметакрилат—полистирол с короткими боковыми цепями, имеющих постоянное содержание полистирола.

2. Показано, что зависимости  $s_0$  и  $D$  от молекулярного веса хорошо удовлетворяют соотношениям типа Марка — Куна — Хаувинка  $s_0 = 1,6 \cdot 10^{-15} M^{0.5}$ ,  $D = 1,8 \cdot 10^{-4} M^{-0.5}$ . Показатель степени 0,5 свидетельствует о слабом термодинамическом взаимодействии и отсутствии протекаемости макромолекул привитых сополимеров молекулами растворителя.

3. По теории Хирста — Штокмайера определены персистентная длина ( $a$ ) и поперечные размеры ( $\alpha$ ) цепей макромолекул привитых сополимеров.

4. Непротекаемость макромолекул привитых сополимеров при значительной термодинамической жесткости объясняется большими поперечными размерами, сравнимыми с персистентной длиной ( $a/a \approx 2$ ).

5. Проведено параллельное исследование концентрационных зависимостей диффузии и седиментации в широком интервале концентраций. Обнаружено различие в концентрационной зависимости коэффициента поступательного трения в этих двух явлениях.

6. Показано, что величина  $K_s$ , как и в случае  $\theta$ -систем, является функцией угловой скорости и при  $\omega \rightarrow 0$  стремится к параметру  $K_{SD}$ , определяемому из диффузионных измерений.

7. Использование червеобразной цепи как модели макромолекулы привитого сополимера позволяет удовлетворительно объяснить полученные экспериментальные данные.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8 VIII 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Gallot, F. Franta, P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., B1, 329, 1963.
2. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., B4, 293, 1966.
3. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 5, 3, 1963.
4. С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Тезисы докладов XIV научной конференции Ин-та высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград, 1967, стр. 11.
5. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 6, 400, 1964.
6. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., A10, 943, 1968.
7. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. Н. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 1366, 1962.
8. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теор. физики, 21, 701, 1951.
9. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, изд-во «Наука», 1964.
10. H. Fujita, Mathematical Theory of Sedimentation Analisis Acad. Press, New York — London, 1962.
11. С. И. Кленин, В. Н. Цветков, А. Н. Черкасов, Высокомолек. соед., A9, 1435, 1967.
12. C. Rossi, Proprietii strutturadi bass polimer, Italy, 1963.
13. С. И. Кленин, В. П. Мигдал, С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 5, 882, 1966.
14. Т. Кадыров, А. Н. Черкасов, И. А. Бараповская, В. Е. Эскин, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A9, 2094, 1967.
15. И. А. Бараповская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 5, 878, 1965.
16. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chim. Phys., 37, 7, 1425, 1962.
17. O. Kratky, G. Parod, Recueil trav. chim., 68, 1106, 1949.
18. J. G. Kirkwood, J. Polymer Sci., 12, 1, 1954.
19. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 29, 393, 1959.
20. С. Я. Магарик, Диссертация, 1967.
21. I. M. Burgers, Proc. Nat. Acad. Sci. Amsterdam, 45, 9, 1942.
22. S. Newman, L. Loeb, G. Courad, J. Polymer Sci., 10, 463, 1953.
23. J. Eigner, C. Schildkraut, P. Doty, Bioch. Biophys. Acta, 55, 13, 1962.
24. M. Wales, K. Van Holde, J. Polymer Sci., 14, 81, 1954.
25. J. H. Billick, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 5, 2, 855, 1964.
26. S. Klenine, H. Benoit, M. Daune, Compt. rend., 250, 3174, 1960.
27. M. Jacob, R. Vorogue, S. Klenine, M. Daune, J. Chem. Phys., 59, 865, 1962.
28. A. Dondos, Makromolek. Chem., 99, 275, 1966.

#### STUDY OF SEDIMENTATION AND DIFFUSION OF GRAFT-COPOLYMERS MACROMOLECULES IN SOLUTION

A. N. Cherkasov, T. N. Osipova, S. I. Klenin

#### Summary

Sedimentation and diffusion of PMMA — PS graft-copolymers with short side chains and constant styrene content have been measured in wide range of molecular weights. Persistent length and diameter of the macromolecules have been determined according to Hearst — Stockmeir's theory. Impermeability of macromolecules of graft-copolymers to solvent molecules despite their high thermodynamic rigidity is owing to their big diameter comparable to the persistent length. At study of concentration dependence of diffusion coefficients and sedimentation constants difference of concentration dependence of translational movement friction coefficients  $f(c) = f_0(I + K_s c + \dots)$  where  $f_0$  is the value at infinite dilution has been discovered. The difference is due to dependence of  $K_s$  parameter on angle velocity  $\omega$  similar to dependence of  $K_s$  on  $\omega$  for linear polymers in  $\theta$ -solvents.