

УДК 678.01:53:678.744

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ
С ЦЕПНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ.
ПОЛИЦЕТИЛМЕТАКРИЛАТ*В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штенникова,
Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитрай*

Как известно, величина и строение боковых групп цепных макромолекул оказывают влияние на конформацию и оптические свойства последних [1]. При достаточном увеличении бокового радикала мономера и неизменной степени полимеризации удается обнаружить некоторое возрастание размеров молекулярного клубка в растворе, что может быть приписано увеличению равновесной жесткости его основной цепи. Особенно чувствительна к изменению структуры боковых групп оптическая анизотропия полимерной молекулы. Поэтому совместное изучение гидродинамических и оптических свойств цепных молекул, отличающихся длиной боковых привесков, может дать сведения о влиянии последних на жесткость как основной, так и боковых цепей макромолекулы [2—4, 20—26]. Систематические исследования в этом направлении проводились только в ряду эфиров полиметакриловой кислоты. При этом надежные данные по размерам молекул были получены до полилаурилметакрилата [5—7], тогда как оптическая анизотропия определялась лишь для низших гомологов, включая октиловый эфир [8, 9].

В работе [10] по асимметрии светорассеяния были получены данные о размерах макромолекул полицетилметакрилата (ПЦМА) в гептане. Однако при этом использовались полимеры сравнительно низкого молекулярного веса, что ставит под сомнение количественную достоверность полученных результатов. Между тем наибольший интерес представляют конформационные свойства именно этого полимера как представителя ряда алкилметакрилатов с наиболее длинными боковыми группами.

В связи с этим в настоящей работе методами седиментационно-диффузионного анализа и двойного лучепреломления в потоке производится изучение конформационных и оптических свойств фракций полицетилметакрилата.

Методика и образец. Образец ПЦМА, полученный в Научно-исследовательском институте пластмассовой промышленности (Будапешт) [11], был фракционирован дробным осаждением из 0,3%-ного раствора в гептане ацетоном. Были исследованы шесть фракций.

Вискозиметрические измерения фракций производили в вискозиметре Оствальда со временем течения растворителя: гептан — 92, бензол — 117 и тетрахлорметан — 85 сек. при 21°. Для высокомолекулярной фракции I были измерены зависимости вязкости растворов от градиента скорости потока g в интервале g от 700 до 20 сек^{-1} в вискозиметре типа Оствальда с навитым капилляром с четырьмя бульбами. Экстраполированные на $g \rightarrow 0$ значения характеристической вязкости $[\eta]_0$ для этой фракции на 20% превосходят значения $[\eta]$, полученные в описанных выше условиях. Для других фракций это различие значительно меньше и может не приниматься во внимание.

Коэффициенты поступательной диффузии D фракций измерены на поляризационном диффузиометре [12] по методу площадей и максимальных ординат; при этом использовали кюветы длиной в 3 и 5 см, что позволило работать с концентрациями растворов $(0,05-0,02) \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$.

Коэффициенты седиментации S_0 определены по максимумам седиментационных диаграмм на ультрацентрифуге G-110 фирмы MOM (Венгрия) с применением поляризационного интерферометра [13, 14]. Измерения выполнены при 42 587 об/мин в интервале концентраций от $0,3 \cdot 10^{-2}$ до $0,03 \cdot 10^2 \text{ г/см}^3$.

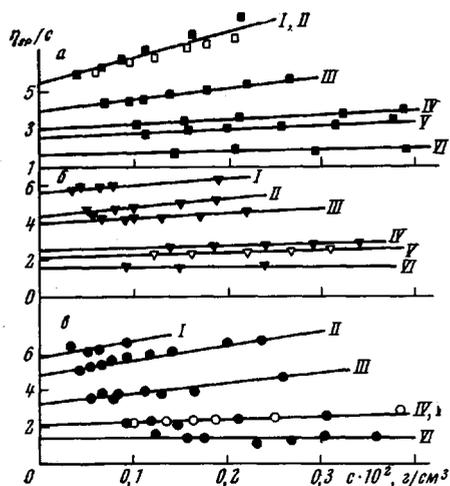


Рис. 1. Зависимость η_{sp}/c от концентрации раствора c для фракции ПЦМА в трех растворителях:

а — тетрагидрометане; б — гептане; в — бензоле. Номера прямых соответствуют номерам фракций

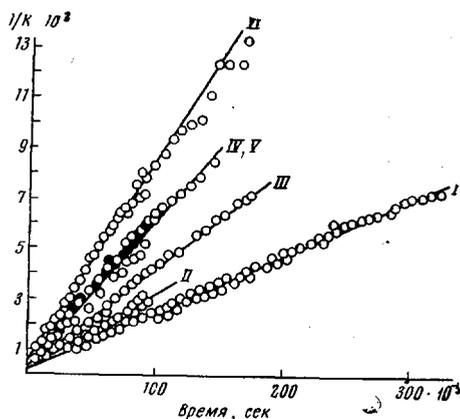


Рис. 2. Зависимость величины $1/K = 1/4Dt$ от времени t для фракций ПЦМА в гептане

Номера прямых соответствуют номерам фракций

Измерения коэффициентов диффузии и седиментации производили в гептане при 21° , инкремент показателя преломления системы полимер — растворитель dn/dc определен на поляризованном интерферометре и равен $0,114 \text{ см}^3/\text{г}$.

Двойное лучепреломление в потоке измеряли в бензоле ($dn/dc \approx 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$) и в тетрагидрометане ($dn/dc \approx -0,015 \text{ см}^3/\text{г}$) в трехсантиметровом приборе с внутренним ротором [1] при 21° . Ширина зазора $0,045 \text{ см}$.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены зависимости удельной вязкости растворов η_{sp}/c от концентрации растворов в трех растворителях: гептане, бензоле и тетрагидрометане при 21° . Значения характеристических вязкостей, полученные из рис. 1, приведены во 2—4-м столбцах табл. 1 (для фракции I с учетом зависимости $[\eta]$ от g).

На рис. 2 приведены зависимости $1/K \equiv 1/4Dt$ от времени t , по наклону которых определены коэффициенты диффузии D для фракций ПЦМА (5-й столбец табл. 1).

Таблица 1

Гидродинамические характеристики фракции полиметилметакрилата

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$			$D \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$\frac{M_z}{M_w}$	$A_2 \cdot 10^{10}$
	бензол	гептан	тетра- хлор- метан					
I	6,0	5,60	6,0	0,5	68,5	12,6	1,27	3,08
II	4,7	4,60	5,5	0,75	52,6	6,4	1,19	3,83
III	3,2	3,90	4,0	0,95	45,7	4,4	1,08	3,96
IV	2	2,46	3,0	1,45	37,1	2,30	1,30	3,77
V	2,1	2,10	2,45	1,5	33,6	2,1	1,15	3,46
VI	1,4	1,48	1,65	2,0	30	1,37	1,30	3,63

Концентрационная зависимость коэффициента седimentации S приведена на рис. 3, а значения S_0 , полученные при экстраполяции к $c \rightarrow 0$, в 6-м столбце табл. 1. Отличие наклонов прямых 2 и 3 можно отнести за счет различия в полидисперсностях соответствующих фракций. Оценку полидисперсности фракций производили по их седиментационным диаграммам.

Для фракций I и VI были построены интегральные кривые распределения $c(x)$ [14] (x — радиальная координата, c — соответствующая ей концентрация раствора), по которым были вычислены отношения M_z/M_w . Для других фракций эти величины были оценены непосредственно по дисперсиям кривых распределения [1, 13] (8-й столбец табл. 1).

Молекулярные веса фракций определены по значениям коэффициентов S_0 и D при значении удельного парциального объема полимера в гептане $\bar{v} = 1,08$ по формуле Сведберга (7-й столбец табл. 1).

В потоке растворов фракций ПМЦА в бензоле было обнаружено значительное по величине и отрицательное по знаку двойное лучепреломление Δn . В исследованном интервале градиентов скорости двойное лучепреломление практически пропорционально напряжению сдвига $g(\eta - \eta_0)$, (где η и η_0 — вязкости раствора и растворителя). Измеряемые углы $45^\circ - \chi$ (χ — угол ориентации двойного лучепреломления) в соответствующей области g не превосходили $15-20^\circ$. Постоянство удельной анизотропии

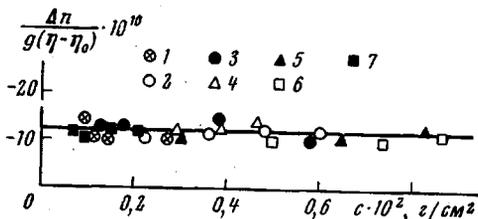


Рис. 4. Зависимость удельной анизотропии фракций ПМЦА в бензоле (1-6) и тетрахлорметане (7) от концентрации раствора. Фракции: I (1, 7); II (2); III (3); IV (4); V (5); VI (6)

молекулярных весов [11]). Оптическую анизотропию фракции I измеряли также в тетрахлорметане ($dn/dc \approx -0,015$).

Как видно из рис. 4, величины $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ для растворов в тетрахлорметане и в бензоле практически совпадают в соответствии с незначительной величиной инкремента в обоих растворителях.

Обсуждение результатов

Гидродинамические свойства и невозмущенные размеры макромолекул. На рис. 5 представлены зависимости D и S_0 в гептане от молекулярного веса. Точки ложатся на прямые, соответствующие уравнениям:

$$D = K_D M^{-b}, \quad (1)$$

$$S_0 = K_S M^{1-b}, \quad (2)$$

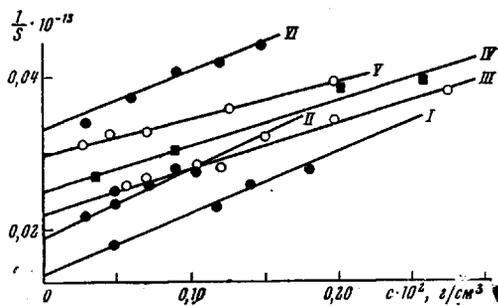


Рис. 3. Зависимость величины $1/S$ от концентрации раствора c для фракций ПМЦА в гептане
Номера прямых соответствуют номерам фракций

$\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ при изменении концентрации иллюстрирует рис. 4. При этом экспериментальные точки группируются около одной прямой, параллельной оси абсцисс не только для разных концентраций одной и той же фракции, но и для всех исследованных фракций. Таким образом, динамооптические характеристики ПМЦА в исследованном интервале молекулярных весов соответствуют свойствам гауссовых цепей (постоянство удельной анизотропии в ряду молекулярных весов [11]).

где $b = 0,64$, $K_D = 1,74 \cdot 10^{-3}$, $K_S = 1,42 \cdot 10^{-14}$. Эти зависимости были использованы при вычислении кривой молекулярно-вещного распределения исходного, нефракционированного образца. На фотографии рис. 6 представлена седиментационная кривая, полученная методом поляризационной интерферометрии исходного образца. Обработку экспериментальной фотографии производили способом, описанным в [14]. Переход от распределения по смещениям $f(x)$ к распределению по молекулярным весам $f(M)$ производили по формуле:

$$f(M) = f(x) \cdot x(x/x_0)^2 \frac{\ln \frac{x_0}{x}}{M} (1 - b),$$

где M вычислено по формуле

$$M = \left(\frac{S_0}{K_S} \right)^{1/(1-b)} = \left(\frac{\ln \left(\frac{x}{x_0} \right)}{\omega^2 t K_S} \right)^{1/(1-b)},$$

где x — радиальная координата рассматриваемой точки раствора;

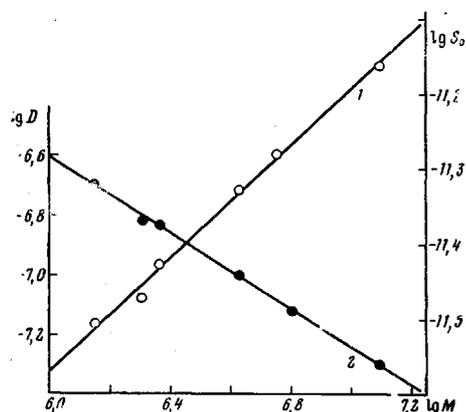


Рис. 5. Зависимость величин $\lg S_0$ (1) и $\lg D$ (2) от $\lg M$ для фракций ПЦМА в гептане

x_0 — координата мениска; t — время седиментации. Значения K_S и b взяты из формул (1) и (2).

На рис. 7 представлена полученная таким образом дифференциальная кривая $f(M)$ нефракционированного образца. Полученное распределение характерно наличием значительного высокомолекулярного «хвоста».

Рис. 8 изображает зависимость характеристической вязкости в трех растворителях от молекулярного веса. Экспериментальные данные удов-

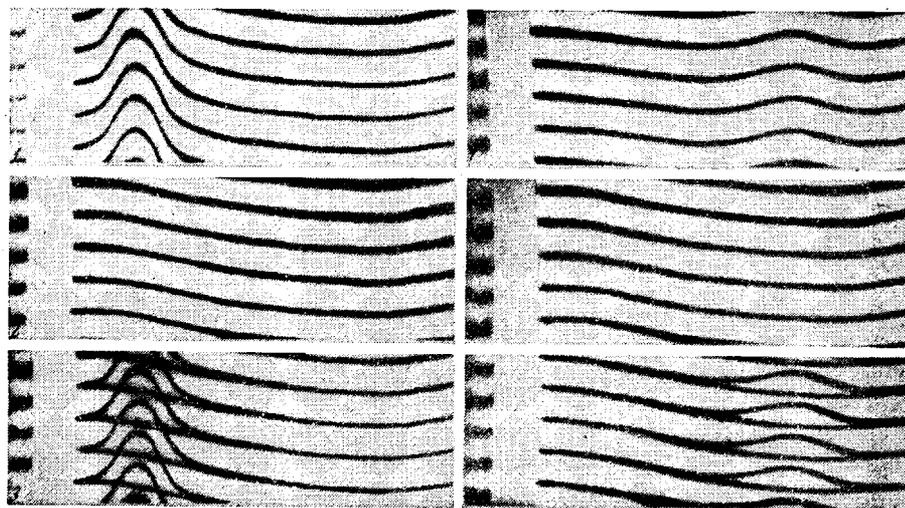


Рис. 6. Интерференционные кривые, полученные в кювете ультрацентрифуги при скорости ротора $\omega = 42587$ об/мин (двоение шпата 1,1 мм) и времени: а — 13; б — 31 мин:

1 — раствор нефракционированного образца — ПЦМА ($c = 0,15 \cdot 10^{-2}$ г/см³); 2 — гептан; 3 — совмещенные картины 1 и 2

летворяют уравнениям:

$$\text{в бензоле } [\eta] = 5,9 \cdot 10^{-3} M^{0,71}, \quad (3)$$

$$\text{в гектане } [\eta] = 3,92 \cdot 10^{-3} M^{0,75}, \quad (4)$$

$$\text{в тетрахло- рме- тане } [\eta] = 2,37 \cdot 10^{-3} M^{0,78}. \quad (5)$$

Весьма заниженное значение $[\eta]$ для высокомолекулярной фракции I во всех трех растворителях может быть вызвано как ее разветвленностью,

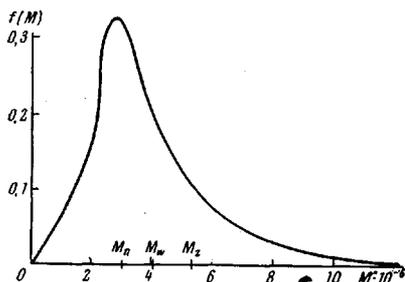


Рис. 7. Дифференциальная кривая молекулярно-взвешового распределения нефракционированного образца ПЦМА

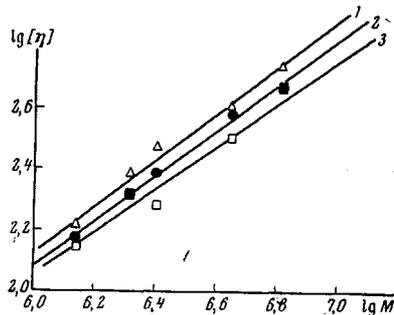


Рис. 8. Зависимость величины $\lg[\eta]$ от $\lg M$ для фракций ПЦМА: 1 — в тетрахло рме- тане; 2 — в гектане; 3 — в бензоле

так и худшей растворимостью. Полученные значения экспонент в уравнениях (1—5) ($a > 0,5$, $b > 0,5$), в принципе, могут отражать как повышенную жесткость молекул, так и неидеальность растворов. Однако весьма высокий молекулярный вес использованных фракций, зависимость вязкостей растворов от качества растворителя, а также постоянство удельной анизотропии в ряду молекулярных весов (см. выше) приводят к заключению, что значения экспонент $a > 0,5$ и $b > 0,5$ следует приписать неидеальности растворов, а не жесткости молекулярных цепей.

В пользу этого заключения говорит также тот факт, что значения константы A_0 [11]

$$A_0 = \frac{D\eta_0([\eta]M)^{1/2}}{T}$$

для исследованных фракций колеблется около среднего значения $A_0 = (3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$, обычного для гибких полимеров [1].

Для нахождения невозмущенных размеров молекул, соответствующих θ -условиям, может быть предложена следующая процедура.

Коэффициент поступательного трения цепной молекулы в условиях сильного гидродинамического взаимодействия (большой молекулярный вес) равен [11]:

$$f = P\eta_0(\bar{h}^2)^{1/2} = P\eta_0\alpha(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}, \quad (6)$$

где \bar{h}^2 и \bar{h}_θ^2 — среднеквадратичное расстояние между концами цепи в неидеальном и θ -растворителях, соответственно; $P = 5,11$; α — коэффициент набухания молекулярного клубка.

Согласно современной теории объемных эффектов [15, 16], коэффициент набухания α определяется выражением:

$$\alpha^3 = 1 + B \left(\frac{M}{\bar{h}_\theta^2} \right)^{3/2} \cdot M^{1/2}, \quad (7)$$

где коэффициент B для системы полимер — растворитель не зависит от молекулярного веса. Учитывая, что

$$f = \frac{kT}{D} = \frac{M(1 - \bar{v}\rho)}{S_0 N_A} \quad (8)$$

и, сопоставляя (7) с (6) и (8), нетрудно получить

$$\left(\frac{1}{DM^{1/2}}\right)^3 = \left(\frac{\eta_0 P}{kT}\right)^3 \cdot \left(\frac{\bar{h}\theta^2}{M}\right)^{3/2} + B \left(\frac{\eta_0 P}{kT}\right)^3 \cdot M^{1/2} \quad (9)$$

$$\left(\frac{M^{1/2}}{S_0}\right)^3 = \left(\frac{N_A \cdot \eta_0 \cdot P}{1 - \bar{v}\rho}\right)^3 \cdot \left(\frac{\lambda}{M_0}\right)^{3/2} \cdot A^{3/2} + B \left(\frac{N_A \cdot \eta_0 \cdot P}{1 - \bar{v}\rho}\right)^3 \cdot M^{1/2} \quad (10)$$

Откладывая в прямоугольной системе координат $\left(\frac{1}{DM^{1/2}}\right)^3$ и $\left(\frac{M^{1/2}}{S_0}\right)^3$ как функцию $M^{1/2}$, согласно (9) и (10), получим прямые, отсекающие на оси ординат отрезки:

$$\left(\frac{\eta_0 P}{kT}\right)^3 \left(\frac{\bar{h}\theta^2}{M}\right)^{3/2} = \left(\frac{\eta_0 P}{kT}\right)^3 \left(\frac{\lambda A}{M_0}\right)^{3/2} \quad (11)$$

при построении (9) и соответственно

$$\left(\frac{N_A \eta_0 P}{1 - \bar{v}\rho}\right)^3 \left(\frac{\bar{h}\theta^2}{M}\right)^{3/2} = \left(\frac{N_A \eta_0 P}{1 - \bar{v}\rho}\right)^3 \cdot \left(\frac{\lambda A}{M_0}\right)^{3/2} \quad (12)$$

при построении (10). Здесь M_0 — молекулярный вес мономерного звена; λ — его длина в направлении основной цепи; A — длина сегмента Куна. На рис. 9 такие построения выполнены для фракций ПЦМА в гептане. Отрезки, отсекаемые на оси ординат экспериментальными прямыми 1 и 2, соответственно равны $3,3 \cdot 10^{-10}$ и $2,2 \cdot 10^{43}$, что с использованием выражений (11) и (12) дает для A значение $(43 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ см (при этом было принято $M_0 = 310$, $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-8}$ см, $\eta_0 = 0,437 \cdot 10^{-2}$ пуаз).

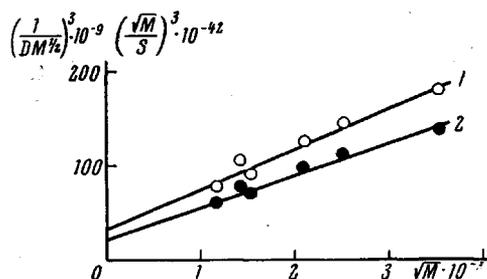


Рис. 9. Зависимость величины $(1/DM^{1/2})^3$ от $M^{1/2}$ (1) и $(M^{1/2}/S_0)^3$ от $M^{1/2}$ (2) для фракций ПЦМА в гептане



Рис. 10. Зависимость величины $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для фракций ПЦМА в бензоле

Сходное построение может быть выполнено по методу Штокмайера и Фиксмана [17] с использованием вискозиметрических данных. Экспериментальная прямая, полученная в координатах $[\eta]/M^{1/2}$ как функция $M^{1/2}$ (рис. 10), отсекает на оси ординат отрезок, равный 0,06, что приводит к значению $K_0 = [\eta]_0 / M^{0,5} = 0,06$ и соответственно дает $A = 44 \cdot 10^{-8}$ см. Полученному значению A соответствует число мономерных звеньев в статистическом сегменте Куна $S = 17,5$. Эта величина значительно превосходит соответствующие значения, полученные для низших гомологов полиалкилметакрилатов (табл. 2). Полученный результат показывает, что

увеличение длины боковых радикалов приводит к возрастанию жесткости основной молекулярной цепи. Этот эффект (см. табл. 2) становится особенно заметным на высших гомологах ряда и, очевидно, может рассматриваться как результат взаимодействия длинных боковых групп, имеющих линейное цепное строение.

Оптическая анизотропия молекул и конформация их боковых групп. Несмотря на значительную жесткость основной цепи молекулы ПЦМА, для фракций с очень большими молекулярными весами число сегментов Куна, составляющих молекулярную цепь, лежит в области $M\lambda/M_0A = 2400-260$, т. е. достаточно велико для моделирования оптических свойств молекулы гауссовой цепью. Об этом же свидетельствует постоянство удельной анизотропии растворов в ряду фракций, различающихся молекулярными весами (рис. 4). Поэтому разность главных поляризуе-

Т а б л и ц а 2

Число мономерных звеньев S в сегменте Куна, сегментная анизотропия $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и анизотропия мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$ для алкильных эфиров полиметакриловой кислоты (n — число атомов углерода в алкильной группе боковой цепи молекулы)

Полимер	n	S	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25},$ с.м ³	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{25},$ с.м ³
Метилметакрилат	1	7,0	2 [25]	0,3
Бутилметакрилат	4	6,7	-14 [19]	-2,1
Гексилметакрилат	6	8,6	-40 [9]	-4,6
Октилметакрилат	8	7,9	-47 [9]	-5,9
Лаурилметакрилат	12	12,2 [26,27]	—	—
Цетилметакрилат	16	17,5	-160	-8,95

мостей молекулярного сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$ может быть вычислена по формуле Куна [18] с использованием экспериментально найденного значения $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = [45 n_0 k T / 4\pi (n_0^2 + 2)^2] \Delta n / g(\eta - \eta_0),$$

где n_0 — показатель преломления растворителя. Значение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и соответствующая величина анизотропии мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2) / S$, полученные для ПЦМА, приведены в табл. 2 (последняя строка). В этой же таблице представлены величины $\alpha_1 - \alpha_2$ и $a_{\parallel} - a_{\perp}$ для низших гомологов полиалкилметакрилатов в бензольных растворах по данным других работ [9, 19].

Данные табл. 2 показывают, что в ряду полиалкилметакрилатов удлинение боковой группы сопровождается весьма сильным, монотонным возрастанием отрицательной анизотропии сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$. Это возрастание вызывается как увеличением жесткости основной цепи (увеличение S), так и увеличением отрицательного вклада, вносимого в анизотропию мономерного звена молекулы ее боковой группой с удлинением последней. Последнее иллюстрируют данные табл. 2, показывающие, что отрицательная анизотропия мономера $a_{\parallel} - a_{\perp}$ монотонно возрастает с удлинением бокового радикала.

В то же время можно предвидеть, что монотонный рост отрицательной анизотропии мономера должен замедляться по мере удлинения боковой цепи вследствие ее гибкости. Теоретически эта закономерность может быть получена, если вычислить разность поляризуемостей боковой цепи $\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ в осях ее первого элемента. Такое вычисление [4, 20, 21] приводит к зависимости

$$\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp} = \frac{1}{3} a\beta(1 - e^{-3x}), \quad (13)$$

где $x = L/a \cdot L$, a и β — полная длина, персистентная длина и анизотропия единицы длины боковой цепи соответственно.

Отсюда вклад Δb_L , вносимый боковым радикалом в анизотропию мономерного звена молекулы полиалкилметакрилата, равен:

$$\Delta b_L = -\frac{1}{2}(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}) = \frac{1}{6} a \beta (1 - e^{-6z/v}) = -\frac{1}{2} \Delta a z \left(1 - 3 \frac{z}{v} + \dots\right), \quad (16)$$

где z и v — числа валентных связей в боковой цепи и ее сегменте, соответственно; Δa — анизотропия боковой цепи на одну валентную связь. Для

полиалкилметакрилата $z = n + 2$, поскольку кроме n атомов углерода алкильной цепи должны быть учтены атом кислорода и атом углерода карбоксильной группы.

Теоретическая формула (14) должна быть сопоставлена с экспериментальными значениями $a_{\parallel} - a_{\perp}$, приведенными в табл. 2. Такое сопоставление выполнено на рис. 11, где точки представляют экспериментальные значения $a_{\parallel} - a_{\perp}$. Сравнение их с теоретической зависимостью (14) производится подбором значений v и Δa , при которых ход теоретической кривой (14) наилучшим образом соответствует экспериментальным точкам. Так, начальный наклон кривой рис. 11, согласно 14, равен $-a\beta/v = -\frac{1}{2}\Delta a$ и приводит к значению $\Delta a = 3,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Это значение хорошо согласуется с величиной $3,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, полученной в работе [22] для анизотропии цепи полиэтилена на одну СН_2 -группу. Для величины v сплошная кривая на рис. 11 дает значение $v = 60$. Кривая пересекает ось ординат в точке $(a_{\parallel} - a_{\perp}) = 5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Эта точка является началом системы координат $(\Delta b_L, z)$, в которой теоретическая кривая представлена формулой (14). Величина $5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, отсекаемая на оси $a_{\parallel} - a_{\perp}$, по порядку величины близка к значениям анизотропии мономерного звена полипропилена, полученным в работах [24, 23] ($3,7 \cdot 10^{-25}$ и $6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, соответственно). Это обстоятельство не является случайным, поскольку условия $z = 0$ для молекулярной цепи полиалкилметакрилата означают переход к структуре полипропилена (с точностью до связи С—Н , анизотропия которой мала). Полученная величина $v = 60$ соответствует жесткости молекулярной цепи, в 4–5 раз превосходящей жесткость цепных виниловых полимеров со сходной химической структурой [4]. Аналогичное заключение можно сделать, анализируя экспериментальные данные по двойному лучепреломлению в потоке растворов ряда поли- α -олефинов, полученные в работе [24]. Аналогичные результаты были получены также в работах по исследованию структуры графт-полимеров с гребнеобразными молекулами [4].

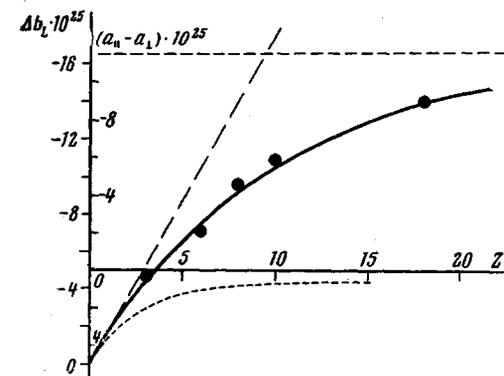


Рис. 11. Зависимость анизотропии мономерного звена $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ и Δb_L вклада, вносимого боковым радикалом в анизотропию мономерного звена молекулы для алкильных эфиров полиметакриловой кислоты от числа валентных связей в боковой цепи

Сплошная кривая — теоретическая зависимость по уравнению (14) при $\Delta a = 3,3 \cdot 10^{-25}$ и $v = 60$. Пунктирная кривая — по уравнению (14) при $\Delta a = 3,3 \cdot 10^{-25}$ и $v = 16$ (что соответствует жесткости молекул большинства карбоцепных полимеров)

Следует отметить, что вывод о большой жесткости боковых молекулярных групп, сделанный на основе изучения их оптической анизотропии, по существу означает наличие ориентационного порядка в боковых цепях макромолекул, значительно превосходящего конформационную упорядоченность обычных гауссовых цепей.

Причину такой упорядоченности, по-видимому, следует искать во взаимодействии регулярно построенных алкильных радикалов, которое приводит к образованию внутримолекулярной структуры с ориентационным ближним порядком в расположении боковых цепей. Этот эффект проявляется в тем большей степени, чем длиннее боковые цепи, подобно тому как их удлинение облегчает кристаллизацию полимера в массе.

Полученные данные показывают также, что модель гауссовых цепей, с успехом применяемая для описания конформационных свойств многих линейных цепных молекул, может оказаться не пригодной при изучении цепных молекул с длинными боковыми группами, даже если исследования последних ведутся в предельно разбавленных растворах.

В измерении коэффициентов диффузии принимала участие студентка Р. М. Чудакова, авторы выражают ей благодарность.

Выводы

1. В работе исследованы диффузия, седиментация, вязкость и двойное лучепреломление в потоке фракций полицетилметакрилата в различных растворителях.

2. Получены соотношения, связывающие коэффициенты диффузии и седиментации в гептане с молекулярным весом и соотношения, связывающие вязкости фракций ПЦМА с молекулярным весом в трех растворителях: в бензоле, гептане и тетрахлометане.

3. Предложен метод определения невозмущенных размеров макромолекул в растворах, основанный на построении зависимости $M^{-3/2}D^{-3}$ и $S_0^{-3}M^{1/2}$ от $M^{1/2}$.

4. Применение этого метода к исследованным фракциям ПЦМА дает для размеров сегмента A основной цепи значение $A = (43 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ см. Эта величина вдвое превосходит сегментные размеры большинства гибких цепных молекул без сложных боковых радикалов.

5. Обнаружено и экспериментально измерено значительное по величине и отрицательное по знаку двойное лучепреломление в потоке растворов ПЦМА в бензоле.

6. Вычисленная из экспериментальных данных величина сегментной анизотропии $a_1 - a_2 = -157 \cdot 10^{-25}$ сопоставляется с известными значениями анизотропии некоторых низших полиалкилметакрилатов. Это сопоставление с применением теории персистентной анизотропии приводит к заключению о весьма большой равновесной жесткости боковых цепей молекул ПЦМА и наличии в последних внутримолекулярного ориентационного порядка, значительно превосходящего ориентационную упорядоченность гауссовых цепей.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 7, 1468, 1965.
3. В. Н. Цветков, В. Г. Бычкова, Высокомолек. соед., 6, 600, 1964.
4. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., А10, 943, 1968.
5. О. В. Каллистов, М. Г. Окунева, Высокомолек. соед., 1, 776, 1959.
6. S. Chinali, J. Polymer Sci., 19, 463; 21, 417; 22, 555, 1956; 25, 413, 1957; 33, 471, 1958.
7. H. Lee, D. Levi, J. Polymer Sci., 47, 449, 1960.
8. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, С. Я. Любина, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 4, 577, 1962; 6, 297, 1964.
9. А. Е. Грищенко, М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Высокомолек. соед., 8, 800, 1966.
10. Jen-Yuan Chien, Liang-Ho Shih, Z. phys. Chem., 207, 60, 1957.

11. Д. Харди, К. Нитрай, Н. Федорова, Г. Ковач, *Высокомолек. соед.*, 4, 1872, 1962.
12. В. Н. Цветков, *Ж. эксперим. и теорет. физики*, 21, 701, 1951.
13. В. Н. Цветков, *Высокомолек. соед.*, 4, 1575, 1962.
14. В. Н. Цветков, *Высокомолек. соед.*, А9, 1249, 1967.
15. W. H. Stockmayer, *Makromolek. Chem.*, 35, 54, 1960.
16. M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, 36, 3123, 1962.
17. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, C1 137, 1963.
18. W. Kuhn, H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta*, 26, 1394, 1943.
19. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, С. Я. Любина, *Высокомолек. соед.*, 4, 577, 1962.
20. В. Н. Цветков, *Высокомолек. соед.*, 4, 894, 1962.
21. В. Н. Цветков, *Докл. АН СССР*, 165, 360, 1965.
22. Г. И. Гармонова, *Вестник ЛГУ*, 1962, № 22, 72.
23. В. Н. Цветков, О. В. Калинин, Е. В. Корнеева, И. К. Некрасов, *Высокомолек. соед.*, 5, 1538, 1963.
24. W. Philippoff, E. G. N. Tornqvist, *J. Polymer Sci.*, C23, 320, 1968.
25. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, *Высокомолек. соед.*, 2, 1176, 1960.
26. S. N. Chinaj, R. A. Guzzi, *J. Polymer Sci.*, 41, 475, 1959; 47, 449, 1960.

CONFORMATION OF POLYMER MOLECULES WITH CHAIN SIDE GROUPS. POLYCETYLMETHACRYLATE

*V. N. Tsvetkov, D. Hardy, I. N. Shtennikova, E. V. Korneeva,
G. F. Pirogova, K. Nitrai*

Summary

Hydrodynamic and optical behaviour of fractionated polycetylmethacrylate (PCMA) have been studied. Relations of intrinsic viscosities ($[\eta]$), diffusion and sedimentation coefficients (D and S_0) with molecular weight have been found. $[\eta] = 5,9 \cdot 10^{-3} M^{0,71}$ (in benzene), $[\eta] = 3,92 \cdot 10^{-3} M^{0,75}$ (in heptane), $[\eta] = 2,37 \cdot 10^{-3} M^{0,73}$ (in tetrachloromethane), $D = 1,74 \cdot 10^{-3} M^{-0,64}$; $S_0 = 1,42 \cdot 10^{-14} \cdot M^{0,36}$. Method of determination of unperturbed dimensions of macromolecules in solution based on plotting dependence of $M^{-3} \cdot D^{-3}$ and $S_0^{-3} M^{3/2}$ on $M^{1/2}$ have been proposed. Length of Kuhn's segment of PCMA chain is by two times higher than that for flexible molecules without bulky side groups. Segmental anisotropy as determined on birefringence in benzene ($\alpha_1 - \alpha_2 = -157 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$) is compared with one of lower polyalkylmethacrylates. The comparison enables to make conclusion about high equilibrium rigidity of side groups and existence of intramolecular orientation order in PCMA molecules.