

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XII

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 6

УДК 678.744:539.199

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ С ЦЕПНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ. ПОЛИЦЕТИЛВИНИЛОВЫЙ ЭФИР

E. V. Корнеева, В. Н. Цветков, П. Н. Лавренко

В недавно опубликованной работе [1] было показано, что в ряду молекул полиалкилметакрилатов с возрастанием длины боковой группы увеличивается равновесная жесткость основной цепи макромолекулы. Для последнего члена исследованного ряда молекул — полицетилметакрилата равновесная жесткость вдвое превышает жесткость гибкоцепных полимеров, не имеющих длинных боковых групп. Это увеличение жесткости было приписано влиянию взаимодействия цепных боковых групп, затрудняющего вращение вокруг валентных связей основной цепи.

Представляется существенным выяснение вопроса о том, в какой мере указанное свойство является общим для всех цепных полимерных молекул, строение которых сходно со строением полицетилметакрилата, т. е. имеющих гребнеобразную структуру.

С этой целью в настоящей работе методами седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии изучаются гидродинамические свойства растворов ряда фракций полицетилвинилового эфира (ПЦВЭ) и полученные данные используются для определения равновесной жесткости молекулярных цепей этого полимера.

Экспериментальная часть

Образец ПЦВЭ $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ _n был получен в Научно-исследовательском ин-



ституте пластмассовой промышленности (г. Будапешт) полимеризацией при 0° в смектической жидкокристаллической фазе под влиянием γ -радиации Co^{60} . Полимер был фракционирован методом дробного осаждения из 2,7%-ного раствора в гептане ацетоном. Были исследованы 8 фракций.

Вискозиметрические измерения растворов фракций в гептане проводили в вискозиметре Оствальда со временем течения растворителя 88,6 сек. при 21°.

Коэффициенты поступательной диффузии D фракций в гептане (инкремент показателя преломления полимер — растворитель $dn/dc = 0,098 \text{ см}^3/\text{г}$) измерены на поляризационном диффузометре [2] по методу площадей и максимальных ординат; использовали кювету длиной 3 см, концентрация исследуемых растворов составляла 0,1%.

Принимая во внимание малую величину молекулярных весов исследуемых полимеров, значения D , определенные при концентрации $c = 0,1\%$, можно принять совпадающими с их значениями при $c \rightarrow 0$, не прибегая к экстраполяции на бесконечное разбавление. Допускаемая при этом ошибка не превышает 1—2%.

Исследование седиментации фракций в гептане при $c = 0,1\%$ производили на ультрацентрифуге марки G-120 (МОМ — Будапешт), снабженной поляризационно-интерференционной приставкой [3, 4].

Эксперимент проводили в кювете с двухсекторным полiamидным вкладышем капиллярного типа, позволявшим наслаждать растворитель и образовывать искусственную границу. Создание искусственной седиментационной границы позволило надежно определять малые по величине коэффициенты седиментации [5].

Опыты проводили при скорости вращения ротора $n = 50\,000 \text{ об}/\text{мин}$. По x — ординате максимума интерференционных кривых, путем построения зависимости

$\lg x = f(t)$ (где t — время седиментации), определяли коэффициенты седиментации [S]. Все измерения проведены при 21°.

Молекулярные веса определяли по значениям D и [S] по формуле Сведберга:

$$M_{SD} = \frac{S \cdot RT}{D(1 - V\rho)}, \quad (1)$$

где $V = 1,07$ — парциальный удельный объем полимера в гептане ($\rho = 0,68$).

Для трех фракций молекулярный вес определяли также по методу Арчибальда [5] (пятый столбец таблицы). Для этого ставили опыт в односекторной кювете с металлическим вкладышем (рис. 1, а).

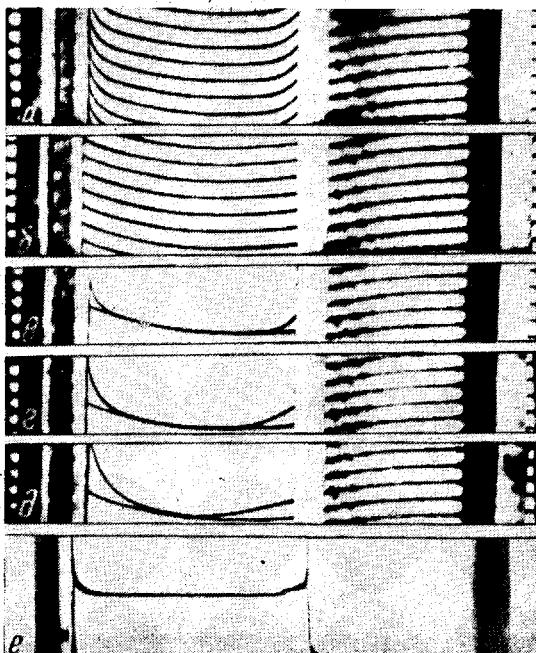


Рис. 1. Седиментационные диаграммы для фракции VIII ПЦВЭ:

а — раствор при $c = 0,2\%$; б — растворитель; в — д — наложение кривых раствора на кривые растворителя; время седиментации $t = 15$ (в); 30 (г) и 56 мин. (д); е — диаграмма, полученная на оптике Филлпата — Свенсона; $t = 15$ мин; угол поворота фазоконтрастной пластиинки — 20°

пользовать раствор малой концентрации, при которой разрешающей способности метода Филлпата — Свенсона явно недостаточно. Сравнение диаграмм обеих оптических систем, полученных с одним и тем же раствором, представлено на рис. 1, а, е.

Основные гидродинамические характеристики фракций полицетилвинилового эфира

Фракция, №	[η] · 10 ⁻² , см ³ /г	$D \cdot 10^7$	$S \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	$A_0 \cdot 10^{10}$	P
	1	2	3	4	5	6	7
I	0,138	15	4,9	3,0	—	3,25	110
II	0,113	17	4,0	2,1	2,0	3,10	80
III	0,091	20	3,8	1,7	—	3,10	64,5
IV	0,080	24	3,0	1,1	—	3,10	42,6
V	0,072	24	3,0	1,1	1,0	3,00	42,6
VI	0,066	30	2,8	0,85	—	3,22	31,7
VII	0,059	33	2,4	0,66	—	3,19	24,8
VIII	0,049	43	1,4	0,30	0,28	3,03	10,8

Для учета искривления интерференционных полос проводили опыт с чистым растворителем при тех же условиях (рис. 1, б) и получаемые при этом интерференционные линии использовали как базисные (рис. 1, в — д).

Далее, методом, предложенным ранее [4], строили интерференционные кривые на выпрямленной базисной линии (рис. 2, кривая 1), по которым получали кривые распределения концентрации в кювете c_x (рис. 2, кривая 2).

Значения величины dc/dx , необходимые для использования уравнения

$$M_w = \frac{RT \cdot \gamma}{(1 - V\rho) \omega^2} \quad (2)$$

$$\gamma = \left[\frac{dc/dx}{c \cdot x} \right]_{x=x_a}^{x=x_b},$$

где x_a — абсцисса мениска, x_b — абсцисса дна, получали путем графического дифференцирования кривых c_x . При определении величины γ в уравнении (2) использовали процедуру двойной экстраполяции $\gamma_{x \rightarrow x_a}^{t_0 \rightarrow 0} (x \rightarrow x_b)$,

где t_0 — время седиментации. В величину t_0 включили треть времени разгона ротора. Использование поляризационно-интерферометрической техники в ультраконцентрифуге позволило при расчете M_w по методу Арчибальда ис-

пользовать раствор малой концентрации, при которой разрешающей способности

метода Филлпата — Свенсона явно недостаточно. Сравнение диаграмм обеих оптических систем, полученных с одним и тем же раствором, представлено на рис. 1, а, е.

Изучение концентрационной зависимости $[S]$ показало, что значения $[S]$ при использованных концентрациях в пределах погрешности измерений совпадают со значениями, соответствующими предельному разбавлению ($c \rightarrow 0$).

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены зависимости удельной вязкости растворов $\eta_{уд}/c$ от концентрации раствора c в гептане. Значения характеристических вязкостей, полученные из рис. 3, приведены в первом столбце таблицы.

На рис. 4 приведены зависимости $1/k = 4Dt$ от времени t , где D — коэффициент диффузии (второй столбец таблицы).

Зависимости $\lg x = f(t)$, по которым определяли коэффициенты седиментации $[S]$, представлены на рис. 5. Значения величин $[S]$ приведены в третьем столбце таблицы. Значения молекулярных весов M_{SD} , вычисленных по формуле (1), приведены в четвертом столбце таблицы.

На рис. 6 представлены зависимости D и S в гептане от молекулярного веса. За исключением последней восьмой фракции ($M = 2900$, $P = 10,8$, где P — степень полимеризации), точки ложатся на прямые, соответствующие уравнениям

$$D = K_D M^{-b}; \quad S = K_S M^{1-b},$$

где $1 - a \equiv b = 0,5$; $K_D = 2,63 \cdot 10^{-4}$, $K_S = 3,00 \cdot 10^{-15}$.

На рис. 7 приведена зависимость характеристической вязкости фракций ПЦВЭ в гептане от молекулярного веса. Точки ложатся (за исключением фракции VIII, $P = 10,8$ и, в некоторой степени, фракции I, $P = 110$) на прямую, соответствующую уравнению $[\eta] = 0,708 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$.

Полученные значения экспонентов ($a = 0,5$, $b = 0,5$) не означают, что измерения были проведены в θ -условиях. В действительности гептан, хотя и не относится к разряду хороших растворителей для ПЦВЭ, все же не является для него θ -растворителем. В рассматриваемом случае значение

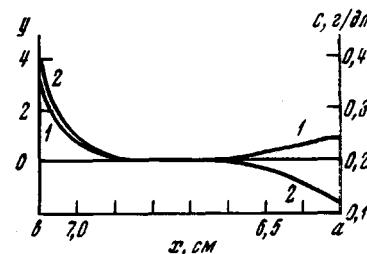


Рис. 2. Расчетные кривые для определения M_w :

1 — выпрямленная интерференционная полоса, 2 — кривая c_x , $t = 56$ мин.; y — отклонение интерференционной полосы раствора от полосы растворителя (в условных единицах)

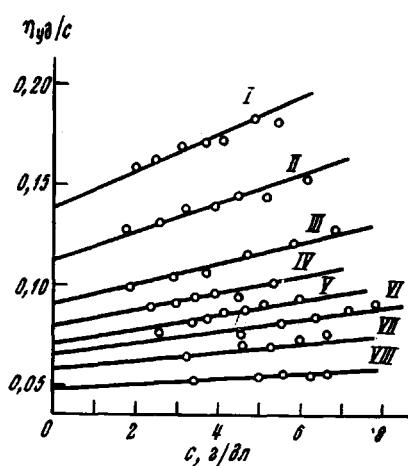


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $\eta_{уд}/c$ от c для восьми фракций ПЦВЭ. Здесь и на рис. 4, 5 цифры у кривых — номера фракций

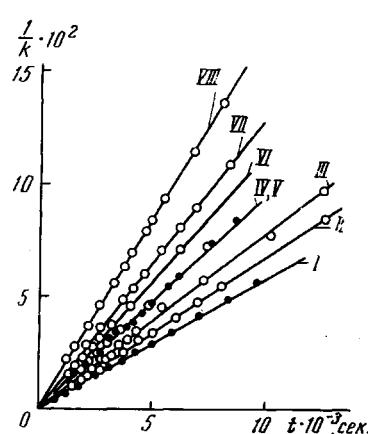


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $1/k$ от t для восьми фракций ПЦВЭ

$a = b = 0,5$ есть следствие того, что измерения охватывают область достаточно низких молекулярных весов (степень полимеризации P от 11 до 110). В этих условиях эффект исключенного объема проявляется слабо, коэффициент объемного набухания макромолекул близок к единице, и гидродинамические свойства гибких цепных молекул соответствуют свойствам гаус-

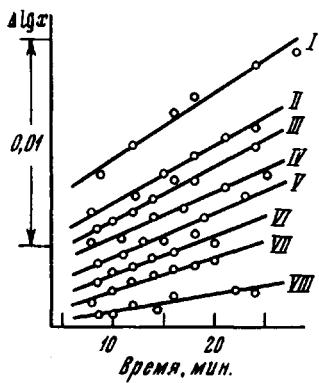


Рис. 5. Зависимость $\Delta \lg x$ от времени для восьми фракций ПЦВЭ

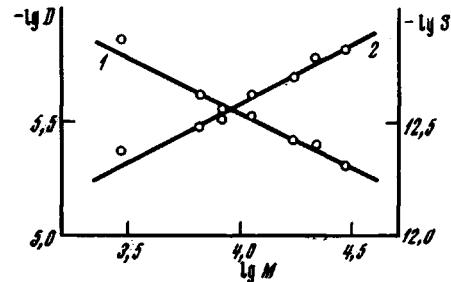


Рис. 6. Зависимости $\lg S$ (1) и $\lg D$ (2) от $\lg M$

совых клубков [6, 7]. При этом равенство $a = b = 0,5$ означает, что гидродинамические свойства цепной молекулы могут быть описаны червеобразной моделью [8], персистентная длина которой вдвое превосходит ее диаметр [9].

Отклонение от общей закономерности (рис. 6—9) точки, соответствующей $P = 10,8$, по-видимому, объясняется тем, что для этой фракции длина

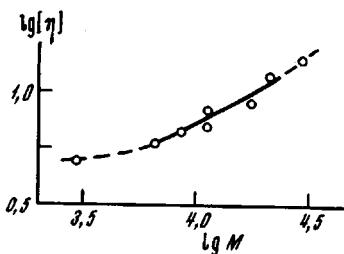


Рис. 7. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для восьми фракций ПЦВЭ

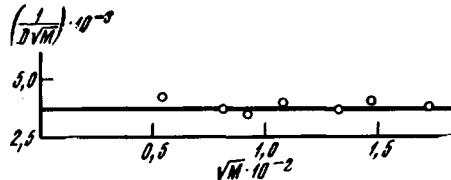


Рис. 8. Зависимость $1/D\sqrt{M}$ от \sqrt{M} для восьми фракций ПЦВЭ

основной цепи молекулы близка к длине ее боковой группы. Поэтому молекулы этой фракции не имеют гребнеобразной структуры, характерной для молекул всех других, более высокомолекулярных фракций.

Для нахождения длины молекулярного сегмента Куна A по данным диффузионных измерений может быть использовано построение зависимости $\frac{1}{D\sqrt{M}}$ от \sqrt{M} , представленное на рис. 8 [1, 10]. Отрезок, отсекаемый

прямой по оси ординат $\frac{P_0 \eta_0}{kT} \left(\frac{A \lambda}{M_0} \right)^{1/2}$ равен $3,7 \cdot 10^3$, что соответствует числу мономерных звеньев в сегменте $s = 16$ ($\eta_0 = 0,437 \cdot 10^{-2}$ динсекунда/см²; $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-8}$ см; $M_0 = 268$; $P_0 = 5,11$).

Для сегмента Куна получается значение $A = 45$ Å. Сходное построение может быть выполнено по методу Хирста и Штокмайера (поскольку

влиянием объемных эффектов можно пренебречь) с использованием вискозиметрических данных (рис. 9). Экспериментальная прямая, полученная в координатах $M / [\eta]$ как функция \sqrt{M} , идет в начало координат и имеет тангенс угла наклона $\beta = 14$, что соответствует числу мономерных звеньев в сегменте $s = 20$ и длине статистического сегмента $A = 50 \text{ \AA}$.

Соответственно для диаметра цепи получается значение $d = 12 \text{ \AA}$, что представляется разумным, если принять во внимание большую длину боковых алкильных групп молекул. Найденная величина $A = 50 \text{ \AA}$ близка к значению, полученному ранее для молекул полицетилметакрилата, и вдвое превосходит величину A для молекул полиметилвинилового эфира [11] и других цепных молекул сходной структуры, но не имеющих длинных боковых групп [12].

Таким образом, так же как в случае полицетилметакрилата, взаимодействие длинных боковых групп вдвое увеличивает равновесную жесткость основной цепи молекул ПЦВЭ.

Выходы

Произведены измерения коэффициентов диффузии, седиментации и характеристических вязкостей фракций полицетилвинилового эфира (ПЦВЭ) в гептане. Полученные данные использованы для определения длины сегмента молекулярной цепи ПЦВЭ. Показано, что равновесная жесткость скелетной цепи молекул ПЦВЭ вдвое превосходит жесткость молекул сходной структуры, но не имеющих длинных боковых групп.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитрай, Высокомолек. соед., А11, 349, 1969.
2. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
3. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, И. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, 17, 119, 1964.
4. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А9, 1039, 1967.
5. W. J. Archibald, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 1204, 1947.
6. C. Rossi, O. Bianchi, E. Bianchi, J. Polymer Sci., 41, 189, 1959; Makromolek. Chem., 41, 31, 1960.
7. U. Bianchi, A. Peterlin, J. Polymer Sci. 6, A-2, 1759, 1968.
8. J. E. Hearts, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 32, 1425, 1962.
9. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
10. J. M. G. Cowie, S. B. Water, Polymer, 6, 197, 1965.
11. J. A. Manson, G. J. Arquette, Makromolek. Chem., 37, 187, 1960.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.

CONFORMATION OF POLYMER MOLECULES WITH CHAIN SIDE GROUPS. (POLYCETYLVINYL ETHER)

E. V. Korneeva, V. N. Tsvetkov, P. N. Lavrenko

Summary

Coefficients of diffusion and sedimentation and intrinsic viscosities of fractions of polycetylvinyl ether (PCVE) in heptane have been measured. The data have been used for determination of the segment length (A). Equilibrium skeleton rigidity of PCVE twice exceeds the one of similar molecules without long side groups.

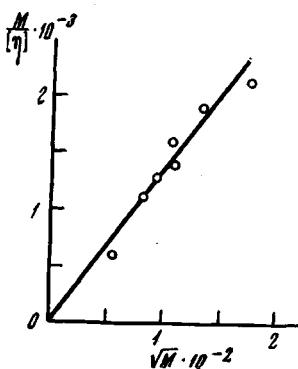


Рис. 9. Зависимость $M / [\eta]$ от \sqrt{M}