ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XIII 1971 № 9

УДК 541(8+64):535.84

ЗАВИСИМОСТЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ОТ ДЛИНЫ ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, С. Я. Магарик, П. Н. Лавренко, Г. А. Фомин

В недавно опубликованной работе [1] были рассмотрены результаты оптических и гидродинамических исследований ряда привитых сополимеров метилметакрилата со стиролом.

Теоретический анализ экспериментальных данных показал, что конформационные, оптические и гидродинамические свойства гребнеобразных молекул привитых сополимеров могут быть поняты на основе модели полужесткой червеобразной цепи. При этом оказалось, что персистентная длина a основной цепи лежит в пределах от 50 до 100 Å для сополимеров, в которых весовая доля привитого полистирола составляет около 90%.

Для гомологического ряда макромолекул (одинаковые составы и длины боковых цепей), контурная длина L которых изменялась от 9000 до 3700 Å, было обнаружено практическое совпадение отношения характеристических величин двойного лучепреломления $[n]$ к вязкости $[\eta]$, а следовательно, и оптической анизотропии молекул $(\gamma_1 - \gamma_2)$. Эта закономерность вполне соответствует свойствам линейных цепных молекул в той области молекулярных весов M, где $L \gg a$.

Для последней фракции, у которой $L/a < 20$, отношение $[n]/[\eta]$ оказалось заметно меньшим.

В последние годы были сформулированы новые представления [2] о возможности количественной характеристики жесткости и внутренней упорядоченности структуры полужестких цепных молекул.

В этой связи казалось целесообразным изучить оптические и гидродинамические свойства гомологического ряда привитых сополимеров метилметакрилата со стиролом, контурная длина которых L соизмерима с их персистентной длиной a.

Исследуемые образцы и методика

Привитый сополимер метилметакрилата со стиролом [3] был расфракционирован дробным осаждением из бензольного раствора. Осадителем служил метиловый спирт.

Содержание стирола в привитом сополимере x_0 находили по значениям инкремента показателя преломления ν в предположении об аддитивности инкрементов показателя преломления компонентов ν_A и ν_B. При этом для определения ν_B использовали высокомолекулярный полистирол [4] с $M \approx 40 \cdot 10^5$, поскольку в области малых молекулярных весов наблюдается зависимость ν от M [5]. Инкременты показателя преломления определяли с использованием поляризационного диффузометра [6], позволяющего с высокой точностью определять разность показателей преломления раствора и растворителя.

Применение этого метода для исследования состава сополимера [4] обладает тем существенным преимуществом, что позволяет исключить вклад, вносимый примесями: гомополимером (полистиролом) или адсорбированным растворителем. Другие же методы (элементарный анализ, спектрометрия, рефрактометрия) дают валовый ре-

зультат, не делая различия между истинно привитым полистиролом и примесями.

Точность определения состава x_0 можно характеризовать величиной

$$dQ / dx_0 = (Q / \nu)\ (\nu_A - \nu_B), \qquad (1)$$

где Q — площадь, заключенная под интерференционной диффузионной кривой. Из этого равенства видно, что точность растет с уменьшением ν, если при этом поддерживать достаточно большое значение Q за счет увеличения концентрации раствора c.

Поскольку исследуемые полимеры содержали подавляющую долю стирола, в качестве растворителя использовали бромоформ, а концентрации растворов составляли от 0,7 до 1,0 *г/дл*. В этом случае определение состава можно было выполнить с большой точностью, так как малое изменение состава (от $x_0 = 0{,}88$ (фракция *4*) до $x_0 = 0{,}87$ (фракция *6*)) вызывает изменение направления интерференционной кривой на противоположное (в белом свете). Инкременты показателя преломления измеряли

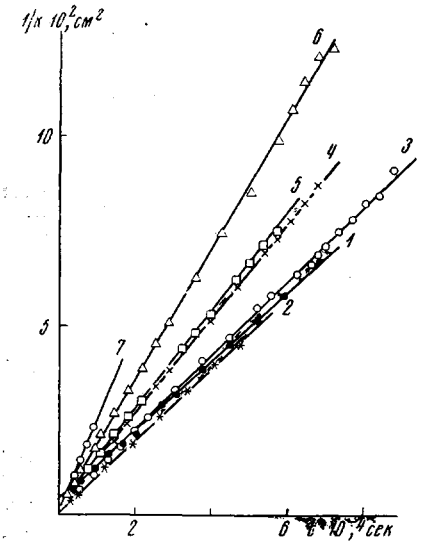

Рис. 1

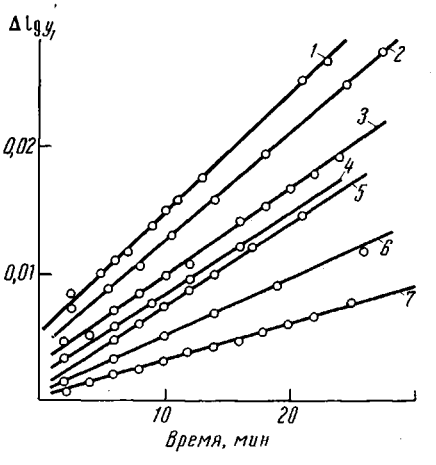

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины $1 / k = 4Dt$ от времени t для фракций привитого сополимера в бутилацетате. Здесь и на рис. 2, 3 цифры у прямых — номера фракций

Рис. 2. Зависимость величины $\Delta \lg y_1$ от времени t для фракций привитого сополимера в бутилацетате

при четырех длинах волн. Это обеспечивало бо́льшую точность при определении состава в связи с тем, что изменение направления интерференционных кривых для разных составов происходит при разных длинах волн.

Коэффициенты поступательной диффузии D и седиментации S фракций определяли в бутилацетате. Так как при этом измерения проводили практически в θ-условиях [7], т. е. в условиях пренебрежимо малой концентрационной зависимости диффузии и седиментации, то полученные значения D (при концентрациях от 0,04 до 0,08 *г/дл*) и S (при концентрации 0,06 *г/дл*) принимали равными соответственно коэффициентам D_0 и S_0, отвечающим условиям бесконечного разбавления.

Коэффициенты диффузии вычислены методом площадей и максимальных ординат из интерференционных кривых [6]. Длина кюветы по ходу луча составляла 3 *см*.

Определение коэффициентов седиментации S проводили на ультрацентрифуге *G*-120, снабженной интерференционной приставкой [8—10]. Для исключения эффекта натяжения стекол в центробежном поле и искривления интерференционных полос проводили сравнительный опыт с чистым растворителем [11]. Коэффициенты седиментации найдены построением зависимости $\Delta \lg y_1 = f(t)$, где y_1 — абсцисса максимума интерференционных кривых, t — время седиментации.

Значения величин максимальных ординат и площадей, ограниченных интерференционными полосами, полученными с раствором и чистым растворителем, использовали при оценке полидисперсности фракций.

Двойное лучепреломление в потоке измеряли в динамооптиметре с внутренним ротором [12] длиной 4 *см* и зазором 0,032 *см*. Разность хода применявшегося эллиптического компенсатора составляла $2{,}10 \cdot 10^{-6}$ *см*. Характеристические вязкости определяли в вискозиметре Оствальда. Все измерения проводили при 21°.

Полученные результаты

На рис. 1 представлены зависимости $1/k = 4Dt$ от времени t для всех исследованных фракций в бутилацетате.

Значения D_0, полученные из наклона прямых на рис. 1, и S_0, определенные из зависимости $\lg y_1$ от t (рис. 2), приведены в таблице.

По величинам D_0 и S_0 определены молекулярные веса M_{SD} фракций по формуле Сведберга при значении удельного парциального объема $\bar{v} = 0{,}904$ *см*^{3}/*г*. Последнее рассчитано в предположении аддитивности по значениям удельного парциального объема [13] полиметилметакрилата $\bar{v}_A = 0{,}79$ *см*^{3}/*г* и полистирола $\bar{v}_B = 0{,}93$ *см*^{3}/*г* при среднем значении $x_0 = 0{,}875$. Полученные величины M_{SD} приведены в таблице.

Инкременты показателя преломления фракций в бромоформе определены по неизменным площадям под диффузионными кривыми с учетом того факта, что показатель преломления примеси оказался равным $n = 1{,}50$.

Содержание стирола в сополимере x_0 приведено в таблице.

Проводился также элементарный анализ на содержание метоксильных групп. При этом необходимо учитывать, что, согласно схеме реакции прививки [3], мономерное звено метилметакрилата, к которому произведена прививка, теряет метоксильную группу, поэтому молекулярный вес такого «испорченного» метилметакрилата, становится равным 69 вместо 100. Нетрудно убедиться в справедливости следующего соотношения:

$$\frac{x_0}{1 - x_0} = \frac{0{,}31 - y_0}{y_0 + 31/M_B}, \qquad (2)$$

где y_0 — доля метоксильных групп в сополимере, M_B — молекулярный вес прививаемых цепей полистирола. В нашем образце $M_B = 1600$. Из соотношения (2) видно, что указанная поправка тем больше, чем короче прививаемый полистирол и чем больше его содержание в сополимере, т. е. чем большее число прививок приходится на одну молекулу полиметилметакрилата. Содержание стирола (таблица) оказывается несколько большим, нежели определенное методом диффузии, что, как указывалось выше, может быть следствием присутствия примесей во фракциях сополимера.

Тем не менее результаты, полученные

Оптические и гидродинамические характеристики фракций привитых сополимеров метилметакрилата со стиролом

Фракция, №	x_0		$S_0 \cdot 10^{13}$	$D_0 \cdot 10^7$	[η], *дл/г*	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$M_A \cdot 10^{-3}$	Число прививок на 1 молекулу	$L \cdot 10^5$, *см*	$M_L \cdot 10^{-10}$	$M_z/M_w - 1$	[η]/[η]·10^{10}
	элементарный анализ	Q										
1	0,92	0,89	13,3	2,27	0,37	697	73,2	390	2,14	3,26	0,17	83
2	0,92	0,89	12,0	2,35	0,33	606	67,4	337	1,94	3,13	0,09	67
3	0,92	0,89	9,6	2,42	0,30	471	53,7	261	1,54	3,06	0,08	50
4	0,92	0,88	9,1	3,08	0,23	351	41,7	193	1,19	2,95	0,11	45
5	0,92	0,88	9,1	3,22	0,23	335	40,0	184	1,14	2,94	0,14	45
6	0,92	0,87	6,3	4,26	0,21	175	23,4	95	0,66	2,66	0,11	22
7	0,90	0,83	4,1	6,10	0,14	80	13,3	42	0,36	2,20	—	6

обоими методами, свидетельствуют, что фракции исследуемого сополимера можно практически считать полимер-гомологическим рядом одинакового состава x_0. Это обстоятельство имеет существенное значение при интерпретации гидродинамических и оптических данных для определения параметров, характеризующих конформацию макромолекул привитых сополимеров в растворе.

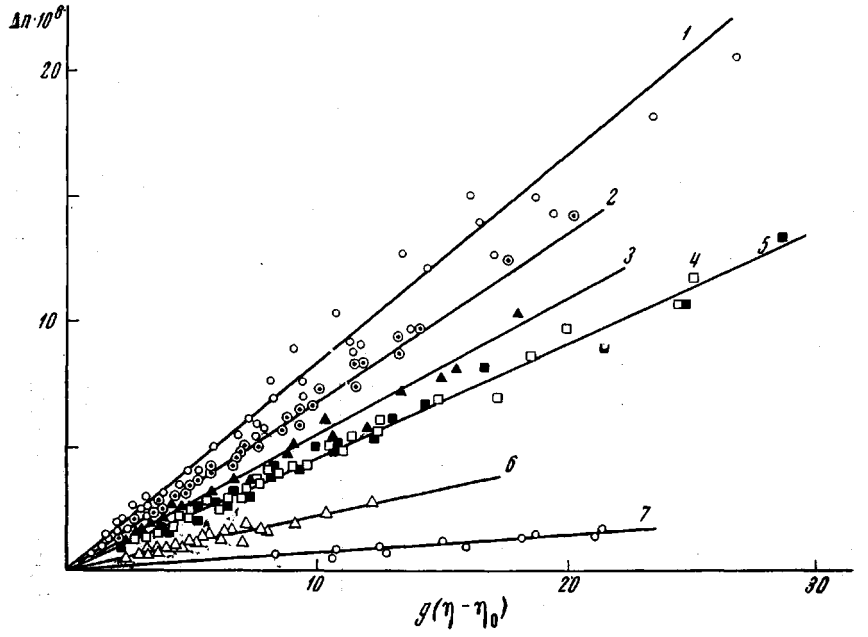

Рис. 3. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$ для фракций привитого сополимера в бромоформе

Для характеристики полидисперсности изученных фракций использовали предположение о гауссовом характере кривых распределения по S. Определение суммарной дисперсии экспериментальных кривых проводили по методу площадей и максимальных ординат [12, 14]. Полидисперсность фракций характеризовали параметром $M_z / M_w - 1$, значения которого приведены в таблице.

Исследования фракций привитого сополимера метилметакрилата со стиролом методом светорассеяния показали [15, 16], что эти фракции получаются достаточно однородными по составу.

Таким образом, мы имеем все основания для определения молекулярных весов основной цепи M_A (полиметилметакрилата) по M_{SD} и x_0. Эти величины $M_A = M_{SD}(1 - x_0)$, представленные в таблице, существенно превышают молекулярный вес боковой цепи $\overline{M}_{nB} = 1600$. Поэтому можно считать, что для всех исследованных фракций сохраняется структура гребнеобразной цепи.

На рис. 3 приведены зависимости двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$, где g — градиент скорости потока, а η_0 и η — вязкости растворителя и раствора соответственно. Точки, относящиеся к разным концентрациям растворов каждой из фракций, группируются около прямой линии, наклон которой равен отношению характеристических величин двойного лучепреломления [n] к вязкости [η].

Обсуждение результатов

Гидродинамические свойства. На рис. 4 по данным таблицы построены в двойном логарифмическом масштабе зависимости коэффициентов седиментации S_0, диффузии D_0 и характеристической вязкости [η]

от молекулярного веса. Для седиментации и диффузии в бутилацетате полученные зависимости удовлетворяют уравнениям

$$D_0 = 1{,}4 \cdot 10^{-4} \cdot M_{SD}^{-\beta} \tag{3}$$

$$S_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-15} \cdot M_{SD}^{1-\beta}, \tag{4}$$

где $\beta = 0{,}46$.

Для характеристической вязкости в бромоформе точки группируются около прямой, соответствующей равенству

$$[\eta] = 0{,}11 \cdot M_{SD}^{0{,}43} \tag{5}$$

Необходимо отметить в уравнениях (3)—(5) малое значение экспонент α и β ($< 0{,}5$). Это весьма редкий случай, имеющий место, когда диаметр (толщина) молекулярной цепи сравним с ее персистентной длиной [1, 2].

Как уже говорилось выше, гидродинамические свойства гребнеобразных привитых сополимеров могут быть поняты на основе модели червеобразной цепи.

Согласно теории поступательного трения червеобразных цепей, коэффициент их поступательной диффузии D_0 (седиментации S_0) следующим образом связан с их молекулярным весом [17]:

$$S_0 = \frac{D_0 M(1-\bar{v}\rho)}{RT} = 3{,}24 \cdot 10^{-25} \cdot \eta_0^{-1} \left(\frac{1}{2a}\right)^{1/2} (1-\bar{v}\rho) \cdot \bar{M}_L^{1/2} \cdot M^{1/2} +$$

$$+ 1{,}76 \cdot 10^{-25} (1-\bar{v}\rho) \eta_0^{-1} \bar{M}_L \left(\ln \frac{2a}{d} - 1{,}431\right) \tag{6}$$

Здесь $\bar{M}_L$ — средняя масса на единицу длины, d — толщина червеобразной цепи.

Таким образом, построение зависимости $D_0 M(1-\bar{v}_\rho) / RT$ (или S_0) от $M^{1/2}$ позволяет определить персистентную длину цепи a, являющуюся мерой ее скелетной жесткости, а по отсекаемому на оси ординат отрезку оценить толщину цепи d.

Формула (6) справедлива для контурных длин $L > 4{,}4a$ что, как будет видно ниже, практически выполняется для исследованных нами сополимеров.

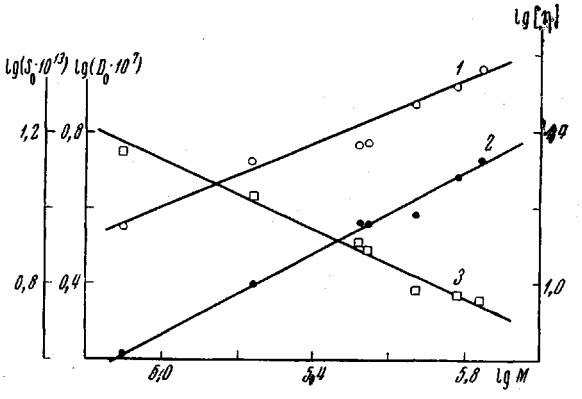

Рис. 4. Зависимость величин $\lg S_0$ (2) и $\lg D_0$ (3) в бутилацетате и $\lg [\eta]$ (1) в бромоформе от $\lg M$ для фракций привитого сополимера

При вычислении контурной длины L макромолекула привитого сополимера метилметакрилата со стиролом моделируется персистентной цепью с контурной длиной L, равной длине основной цепи — полиметилметакрилата — с полным молекулярным весом сополимера M_{SD}, равномерно распределенным по длине

$$L = \frac{M_{SD}(1-x_0) \cdot \lambda}{M_0} \tag{7}$$

Здесь M_0 — молекулярный вес мономерного звена основной цепи, λ — его длина.

При этом нивелируется некоторое различие состава фракций, а следовательно, и частоты прививки. При вычислении M_0 принималось во внимание изменение молекулярного веса мономерного звена метилметакрилата при прививке к нему цепи полистирола, о чем говорилось выше. В таблице приведено число прививок на одну молекулу полиметилметакрилата и значение массы на единицу длины $\overline{M}_L$. Среднее значение $\overline{M}_L = (2{,}90 \pm 0{,}40) \cdot 10^{10}$.

Заметим, что применение формулы (6), справедливой для гомологического ряда, предполагает в нашем случае неизменность скелетной жесткости (персистентной длины a) и толщины цепи d при имеющемся небольшом различии x_0.

На графике (рис. 5) по оси ординат отложены экспериментально полученные величины S_0, а по оси абсцисс — $M^{1/2}$. Оценка персистентной длины a (из наклона полученной прямой) и отношения a / d (по величине отсекаемого на оси ординат отрезка) согласно уравнению (6)) приводит к следующим результатам:

$$a = 50\ \text{Å}, \quad a / d = 1{,}5.$$

Аналогичное построение (рис. 5) может быть сделано также на основании измерений вязкости. Согласно теории [18], с помощью построения зависимости $M / [\eta]$ от $M^{1/2}$ можно определить как персистентную длину молекул, так и их толщину

$$M/[\eta] = \overline{M}_L^{3/2} \frac{1}{\Phi(2a)^{3/2}} \cdot M^{1/2} + \overline{M}_L^2 \frac{1}{\Phi(2a)} \cdot 0{,}926 \left[\ln \frac{2a}{d} - 1{,}431 \right] \tag{8}$$

Из такого построения, приведенного на рис. 5, следуют значения $a = 46$ Å, $a / d = 1{,}8$.

Таким образом, полученные из независимых гидродинамических измерений значения персистентной длины и отношения a / d находятся в удовлетворительном согласии. Величина a, найденная здесь для молекул с небольшим значением $x = L / a$, совпадает с величиной, полученной ранее для аналогичных сополимеров с большой длиной основной цепи $L / a > 20$ и указывает на принадлежность исследованных привитых сополимеров к числу «полужестких» цепей.

Величина отношения a / d указывает на конечность поперечных размеров исследованного сополимера. Следствием большой «толщины» молекулярной цепи (малое a / d) является то, что в уравнениях (3) — (5) экспоненты α и $\beta < 0{,}5$, несмотря на повышенную жесткость основной цепи привитого сополимера.

Динамооптические свойства. Совершенно по иному проявляются динамооптические свойства исследованных фракций.

В области больших L (x велико) полужесткие цепи являются гауссовыми. Поэтому исследованные до настоящего времени привитые сополимеры метилметакрилата со стиролом не обнаруживали зависимости оптической анизотропии (или отношения $[n] / [\eta]$) от контурной длины L.

В соответствии с их жесткостью, специфической зависимости $[n] / [\eta]$ от L для привитых сополимеров гребнеобразного строения следует ожидать в области средних молекулярных весов (или L). Согласно теории оптической анизотропии персистентных цепей [19—21], уменьшение молекулярной анизотропии $(\gamma_1 - \gamma_2)$ с уменьшением длины цепей L определяется только параметром $x = L / a$.

Измеряемая в опыте величина $[n] / [\eta]$ зависит также и от асимметрии формы червеобразной цепи, которая, в свою очередь, также зависит от $x = L / a$. Влияние асимметрии формы на величину $[n] / [\eta]$ должно быть особенно заметным для очень коротких (малое a / d) молекул. В недавно опубликованной работе [21] было показано, что начальные участки кри-

вых зависимости $y = \frac{([n]/[\eta])_x}{([n]/[\eta])_\infty}$ от x имеют существенно отличающиеся наклоны при изменении параметра a / d в области $a / d < 10$.

В таблице представлены значения $[n] / [\eta] = \Delta n / g(\eta - \eta_0)$, вычисленные по наклонам прямых рис. 4. Из приведенных результатов, несомненно, следует факт возрастания оптической анизотропии молекул с увеличением их молекулярного веса, что наблюдалось ранее для других жесткоцепных полимеров [2]. Это обстоятельство может служить прямым подтверждением повышенной скелетной жесткости цепей исследуемых сополимеров.

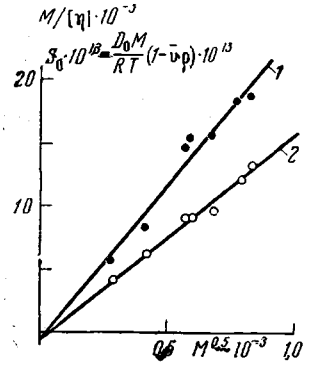

Рис. 5

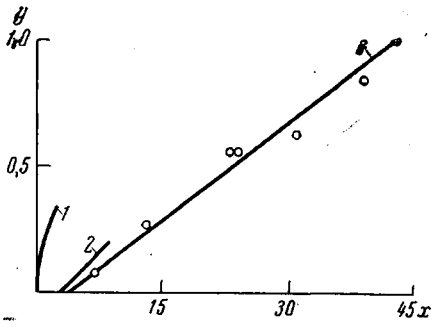

Рис. 6

Рис. 5. Зависимость величин $M / [\eta]$ в бромоформе (*1*) и $S_0 = \frac{D_0 M}{RT}(1 - \bar{v}\rho)$ в бутилацетате (*2*) от $M^{0,5}$ для фракций привитого сополимера

Рис. 6. Зависимость величины $y = \frac{([n]/[\eta])_x}{([n]/[\eta])_\infty}$ от $x = L / a$ для фракций привитого сополимера в бромоформе (*3*); *1* и *2* — теоретические кривые $y = f(x)$ для параметров $a / d = \infty$ и $a / d = 1/2$ соответственно

Однако мы не достигли значений насыщения $[n] / [\eta]$. Поэтому для сопоставления экспериментальных данных с теоретическими кривыми в качестве величины $([n] / [\eta])$ было выбрано значение $[n] / [\eta] = 80 \cdot 10^{-10}$, полученное ранее [22] для аналогичных сополимеров ($M_B = 2000$, $x_0 = 0{,}90$), отличающихся в 8 раз длиною основной цепи.

На рис. 6 представлена зависимость y от x для исследованных фракций, а также соответствующие теоретические кривые для параметров $a / d = 0{,}5$ и ∞. Следует отметить два обстоятельства. Во-первых, начальный участок экспериментальной прямой пересекает ось абсцисс в точке $x > 0$, что соответствует теории, учитывающей конечность толщины макромолекул. Во-вторых, он расположен значительно ниже, нежели теоретическая кривая для бесконечно тонкой персистентной цепи, и близок к кривой, отвечающей случаю $a / d = 0{,}5$.

Этот результат согласуется с величинами a / d, полученными из гидродинамических исследований: 1,5 и 1,8.

В предыдущей работе [1] было показано, что привитые цепи полистирола имеют форму слабо изогнутого стержня. Данные настоящей работы подтверждают этот вывод. В самом деле, персистентная длина основной цепи $a = 50$ Å, а контурная длина боковой цепи $L_B = 40$ Å. Следовательно, для создания обнаруженной нами значительной «толщины» макромолекулы привитого сополимера ($a / d \approx 1$) боковые цепи должны быть практически развернуты.

Таким образом, гидродинамические и оптические исследования привитых сополимеров в области средних значений контурных длин основной

цепи приводят к сделанным ранее [1] выводам о гребнеобразном строении их макромолекул. При этом обнаруженное нами возрастание оптической анизотропии еще раз подтверждает, что привитые сополимеры следует отнести к числу полимеров с повышенной жесткостью молекулярных цепей.

Выводы

1. В работе исследованы вязкость, диффузия, седиментация и двойное лучепреломление в потоке фракций привитого гребнеобразного сополимера полистирол — полиметилметакрилат, составляющих полимер-гомологический ряд.

2. Для данного полимер-гомологического ряда привитого сополимера получены соотношения, связывающие молекулярный вес с D_0, S_0 и $[\eta]$.

3. С использованием теории гидродинамических свойств червеобразных цепей из независимых гидродинамических измерений получены согласующиеся между собой величины персистентной длины $a = 50$ и 46 Å и отношения $a / d = 1{,}5$ и 1,8 для данного привитого сополимера.

4. Для исследованных фракций привитого сополимера со средними значениями контурных длин основной цепи приведенное двойное лучепреломление $[n] / [\eta]$ возрастает с увеличением молекулярного веса. Вид полученной зависимости $[n] / [\eta]$ от M для исследованных фракций гребнеобразного сополимера соответствует теоретической кривой из работы [2], отвечающей значению $a / d = 0{,}5$.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
16 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., **A10**, 943, 1968.
2. В. Н. Цветков, Успехи химии, **38**, 1674, 1969.
3. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., **4**, 1366, 1962.
4. С. И. Кленин, В. Н. Цветков, А. Н. Черкасов, Высокомолек. соед., **A9**, 1435, 1967.
5. И. Геци, Высокомолек. соед., **7**, 642, 1965.
6. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, **21**, 701, 1951.
7. В. Н. Цветков, Г. А. Андреева, И. А. Барановская, В. Е. Эскин, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, J. Polymer Sci., **C16**, 239, 1967.
8. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 1575, 1962.
9. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, **17**, 119, 1964.
10. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A9**, 1039, 1967.
11. В. Н. Цветков, Г. А. Фомин, П. Н. Лавренко, И. Н. Штенникова, Т. В. Шереметева, Л. И. Годунова, Высокомолек. соед., **A10**, 903, 1968.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
13. G. V. Schulz, M. Hoffman, Makromolek. Chem., **23**, 220, 1957.
14. С. Я. Френкель, Ж. теорет. физики, **24**, 2169, 1954.
15. Y. Gallot, P. Rempp, J. Parrod, J. Polymer Sci, **B1**, 329, 1963.
16. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, Высокомолек. соед., **A11**, 764, 1969.
17. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **37**, 1425, 1962.
18. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., **38**, 1062, 1963; **40**, 1506, 1964.
19. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 894, 1962.
20. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **7**, 1468, 1965.
21. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, **192**, 380, 1970.
22. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., **6**, 400, 1964.

DEPENDENCE OF THE HYDRODYNAMIC AND OPTICAL PROPERTIES OF GRAFT-COPOLYMER SOLUTIONS ON THE LENGTH OF THE MAIN CHAIN

V. N. Tsvetkov, L. N. Andreeva, S. Ya. Magarik, P. N. Lavrenko, G. A. Fomin

Summary

The sedimentation, diffusion, viscosity and dynamic birefringence of the fractions of a methyl methacrylate-styrene graft-copolymer of contour length commensurable with their persistent length a have been investigated. The hydrodynamic characteristics obtained point to a significant equilibrium rigidity and appreciable thickness d of the wormlike chain modeling the macromolecule ($a / d \approx 1$). The reduced birefringence value rises linearly with increasing length of the main chain, which is characteristic of rigid-chain polymers. When compared with the theoretical curve for the birefringence of the chains of finite length, the dependence obtained gives the value of d in agreement with the results of hydrodynamic studies.