

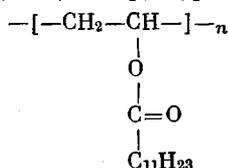
КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ С ЦЕПНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ. ПОЛИВИНИЛЛАУРАТ

*В. Н. Цветков, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко,
Д. Харди, К. Нитрай*

Гребнеобразная структура полимерных молекул может являться причиной повышенной жесткости их главной цепи [1]. В частности, это свойство было обнаружено и подробно исследовано на примере полицетил-метакрилата [2] и полицетилвинилового эфира [3], молекулы которых имеют длинные цепные боковые группы. В настоящей работе аналогичные исследования проведены с растворами поливиниллаурата.

Методика и образец

Образец поливиниллаурата (ПВЛ) со структурной формулой



синтезирован в научно-исследовательском институте пластмассовой промышленности (г. Будапешт).

Полимер фракционирован методом дробного осаждения из 2%-ного раствора в толуоле метанолом.

Гидродинамические свойства девяти полученных фракций изучали методами вискозиметрии и седиментационно-диффузионного анализа, используя аппаратуру, применявшуюся ранее [2, 3]. Молекулярные веса рассчитывали по формуле Свелберга (при значении удельного парциального объема $\bar{v} = 1,04$), используя экстраполированные на нулевое разбавление величины D_0 и S_0 .

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Измеренные величины характеристической вязкости $[\eta]$, коэффициентов диффузии D_0 и констант седиментации S_0 растворов девяти фракций ПВЛ в гептане приведены в таблице.

Гидродинамические характеристики фракций ПВЛ в гептане

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$D_0 \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$D_0 \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$
1	1,55	1,54	55	3,0	6	0,38	6,50	11	0,15
2	0,97	2,65	34	1,1	7	0,30	7,75	10	0,11
3	0,82	3,20	27	0,72	8	0,18	11,0	6,1	0,047
4	0,58	4,43	18	0,35	9	0,10	20,5	5,8	0,024
5	0,55	4,35	13	0,26					

На рис. 1 в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости $[\eta]$, D_0 и S_0 от молекулярного веса M_{SD} . В области молекулярных весов $M_{SD} = (0,1 - 1) \cdot 10^6$ точки ложатся на прямые, соответствующие уравнениям: $[\eta] = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,6}$, $D_0 = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,52}$, $S_0 = 3,6 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,48}$.

Для количественной оценки невозмущенных размеров и жесткости молекулярной цепи использовали приемы экстраполяции гидродинамических параметров на нулевой молекулярный вес, предложенные в работах [2, 4, 5].

На рис. 2 в широкой области молекулярных весов зависимости $[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ и $1/D_0 M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ представляются кривыми, выпуклыми

в сторону положительной оси ординат. Этот факт, отмеченный также в других работах [6], иллюстрирует ограниченность теории объемных эффектов [7, 8] областью малых коэффициентов набухания, а следовательно, и малых молекулярных весов. Поэтому при экстраполяции к $M \rightarrow 0$ были использованы лишь экспериментальные точки в области малых M , удовлетворительно аппроксимируемые линейной зависимостью.

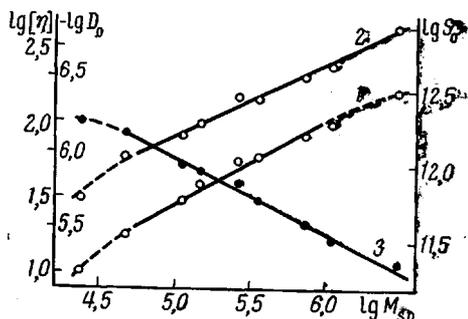


Рис. 1. Логарифмические зависимости $[\eta]$ (1), D_0 (2) и S_0 (3) от молекулярного веса M_{SD}

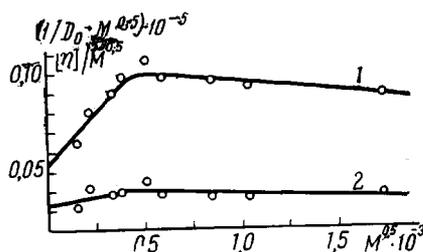


Рис. 2. Зависимости величин $[\eta]/M^{0.5}$ (1) и $1/D_0M^{0.5}$ (2) от $M^{0.5}$

Отрезок, отсекаемый кривой 2 на оси ординат [2, 5], дает значение $(\eta_0 P / kT) (\lambda A / M_0)^{1/2} = 3,3 \cdot 10^3$. При $\eta_0 = 0,39 \cdot 10^{-2}$, $P = 5,2$ [7], $M_0 = 226$ и $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-8}$, чему соответствует длина сегмента $A = 40 \cdot 10^{-8}$ см и число мономерных звеньев в сегменте $s = A / \lambda = 16$. В пределах погрешности к тем же результатам приводят данные, представленные кривой 1, отсекающей на оси ординат отрезок $[\eta]_0 / M^{0.5} = 0,054$.

Полученная величина A в два раза превышает значение, получаемое обычно для гибких полимерных цепей без массивных боковых групп [9]. Повышенная равновесная жесткость основной цепи молекул ПВЛ, по-видимому, объясняется взаимодействием длинных цепных боковых групп, подобно другим молекулам с гребнеобразной структурой [2, 3].

Полученная жесткость совпадает с жесткостью молекул полилаурилметакрилата [10], длина боковых групп которого равна длине боковых групп ПВЛ.

Выводы

Произведены измерения коэффициентов диффузии, седиментации и характеристических вязкостей фракций поливиниллаурата (ПВЛ) в гептане.

Полученные данные использованы для определения длины сегмента молекулярной цепи ПВЛ. Показано, что равновесная жесткость скелетной цепи молекул ПВЛ в два раза превосходит жесткость молекул сходной структуры, но не имеющих длинных боковых групп.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
2. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитра, Высокомолек. соед., А11, 349, 1969.
3. Е. В. Корнеева, В. Н. Цветков, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А12, 1369, 1970.
4. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
5. J. M. G. Cowie, S. Bywater, Polymer, 6, 197, 1965.
6. K. Kawahard, T. Norisuye, H. Fujita, J. Chem. Phys., 49, 4339, 1968.
7. M. Kurata, H. Jamakawa, J. Chem. Phys., 29, 341, 1958.
8. W. H. Stockmayer, A. C. Albrecht, J. Polymer Sci., 32, 215, 1958.
9. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
10. H. Lee, D. Levi, J. Polymer Sci., 47, 449, 1960.