

УДК 541.64:543.4:539.107

КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИДЕЦИЛАКРИЛАТА

**В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева,  
П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев,  
Б. С. Петрухин**

В предыдущих работах по исследованию структуры полимеров с цепными боковыми группами (полицетилметакрилат [1], полицетилакрилат [2], полицетилвиниловый эфир [3]) в разбавленных растворах было показано, что основные цепи макромолекул «гребнеобразного» строения обладают повышенной скелетной жесткостью. В расположении боковых алкильных групп имеется ориентационный порядок, который в наибольшей степени проявляется у кристаллоподобных молекул с внутримолекулярным нематическим порядком [4].

С целью выяснения вопроса о том, в какой степени указанные особенности характерны для гребнеобразных полимеров с более короткими боковыми группами, в работе исследованы гидродинамические и оптические свойства растворов полидецилакрилата (ПА-10 \*).

## Экспериментальная часть

ПА-10 получали методом радикальной полимеризации при облучении УФ-светом в растворе мономера в хлороформе (соотношение мономер — растворитель 1:1 по весу) в присутствии перекиси бензоила (0,05%). Образовавшийся полимер высаживали метанолом из раствора в хлороформе.

Полученный образец ПА-10 с молекулярно-весовым распределением, представленным на рис. 1, был расфракционирован на 10 фракций методом дробного осаждения из раствора в гептане ацетоном.

Характеристические вязкости [ $\eta$ ] измеряли в капиллярном вискозиметре Остwalda в пяти растворителях: гептан и декалин при 21° — термодинамически «хорошие» растворители; этилацетат, *n*-бутиловый и изоамиловый спирты — θ-растворители.

θ-температуры определяли экстраполяцией критических температур высаживания полимера  $T_k$  к бесконечно большому молекулярному весу (рис. 2). Результаты экстраполяции дали следующие значения θ-температур: этилацетат — 9°, *n*-бутиловый спирт — 24,5°, изоамиловый спирт — 8,5°. На оси ординат рис. 2 нанесена точка, соответствующая θ-температуре в этилацетате, определенная методом светорассеяния: второй вириальный коэффициент  $A_2 = 0$  при 11°. Измерения в этилацетате проводили при 10° — средней θ-температуре, определенной двумя методами. В *n*-бутиловом спирте характеристические вязкости кроме θ-температуры измеряли еще при 40 и 80°.

Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  определяли на поляризационном диффузометре в гептане (24°) и в *n*-бутиловом спирте (24,5°) по методу площадей и максимальных ординат [5]. Опыты проводили в кюветах длиной 3 см (в гептане) и 5 см (в *n*-бутиловом спирте) при концентрации 0,05 г/дл.

Седиментационный анализ десяти фракций ПА-10 проводили в гептане при 24° (хороший растворитель), а четыре из них изучали также в *n*-бутиловом спирте и в этилацетате при θ-температурах, указанных выше. Опыты проводили на ультрацентрифуге G-120 (МОМ, Венгрия), оснащенной поляризационным интерферометром [6], при концентрациях растворов 0,05—0,40 г/дл и при скоростях вращения ротора  $(3—5) \cdot 10^4$  об/мин.

Использовали односекторную кювету с односантиметровым вкладышем. Коэффициенты седиментации  $S$  рассчитывали по наклону зависимостей  $\Delta \lg x$  (где  $x$  —

\* Цифра указывает число атомов углерода в алкильной группе бокового ответвления.

абсцисса максимума седиментационной кривой) от времени  $t$ , значения констант седиментации  $S_0$  определяли экстраполяцией величин  $S$  на нулевую концентрацию.

Оценку полидисперсности фракций проводили по интерференционным седиментационным кривым, описанным ранее способом [7]; в качестве параметра поли-

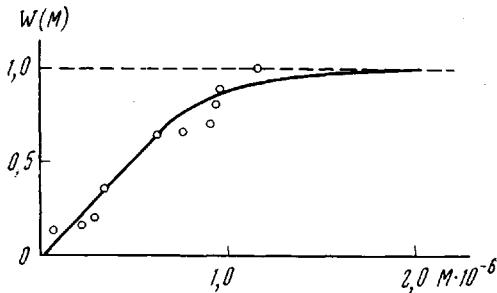


Рис. 1

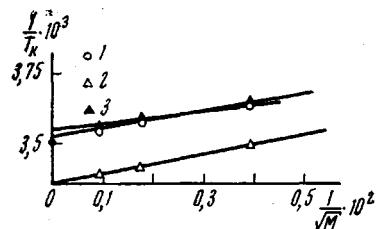


Рис. 2

Рис. 1. Интегральная кривая молекулярно-весового распределения нефракционированного образца ПА-10

Рис. 2. Зависимость величины  $\frac{1}{T_k}$  от  $\frac{1}{\sqrt{M}}$  для определения  $\theta$ -температуры в изо-

амиловом (1),  $n$ -бутиловом (2) спиртах и этилацетате (3). Точка на оси ординат соответствует  $\theta$ -температуре, определенной по светорассеянию в этилацетате

дисперсности использовали параметр  $\frac{\sigma_M^2}{M_w^2} = \frac{M_z}{M_w} - 1$ . При этом была проведена оценка влияния диффузии и концентрационной зависимости на этот параметр.

Инкременты показателя преломления  $\Delta n / \Delta c$ , определенные на поляризационном интерферометре, для ПА-10 в гептане и  $n$ -бутиловом спирте равны 0,097 и 0,053 соответственно.

Двойное лучепреломление в потоке фракций измерено в декалине ( $21^\circ$ ), где величина  $\Delta n / \Delta c = 0,007$ , и, следовательно, вклад эффектов макро- и микроформы практически равен нулю. Для нефракционированного ПА-10 двойное лучепреломление измерено также в  $n$ -бутиловом и изоамиловом спиртах ( $\Delta n / \Delta c = 0,053$  и  $0,046$  соответственно). Измерения проводили в динамооптиметре высотой  $h = 4$  см с величиной зазора  $d = 0,034$  см.

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты вискозиметрических исследований фракций ПА-10 в пяти различных растворителях. В термодинамически хороших растворителях (гептан, декалин) значения  $[\eta]$  значитель-

Таблица 1

Значения характеристических вязкостей  $[\eta]$  ( $\text{dl/g}$ ) фракций ПА-10 в различных растворителях

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	Термодинамически хорошие растворители				$\theta$ -Растворители		
		гептан, $21^\circ$	декалин, $21^\circ$	$n$ -бутиловый спирт, $40^\circ$	$n$ -бутиловый спирт, $80^\circ$	этилацетат, $10^\circ$	$n$ -бутиловый спирт, $24,5^\circ$	изоамиловый спирт, $8,5^\circ$
1	1,11	1,46	1,66	—	—	0,65	0,38	0,35
2	0,97	1,37	—	—	—	—	—	—
3	0,92	1,38	1,43	0,56	0,79	0,62	0,35	—
4	0,90	1,28	—	—	—	—	—	—
5	0,70	1,31	—	—	—	—	—	—
6	0,60	0,86	0,97	0,36	0,51	0,46	0,28	0,28
7	0,33	0,67	0,74	—	—	—	—	—
8	0,31	0,65	0,66	—	—	0,37	—	—
9	0,21	0,41	—	0,24	0,28	0,30	0,18	0,18
10	0,063	0,24	0,25	0,13	0,13	0,18	0,11	0,11

но превышают соответствующие значения в  $\theta$ -растворителях. Следует отметить, что и в  $\theta$ -растворителях характеристические вязкости для одной и той же фракции различаются между собой: в этилацетате  $[\eta]_e$  больше, чем  $[\eta]_o$ , в спиртах.

На рис. 3 приведены зависимости  $1/k \equiv 4Dt$  от  $t$  в гептане и  $n$ -бутиловом спирте. Из величины наклона этих прямых определены коэффициенты поступательной диффузии  $D$  (табл. 2). Для наиболее высокомолекулярной фракции обнаружено отсутствие концентрационной зависимости  $D$  в интервале  $c = 0,01 - 0,1 \text{ г/дл}$  (рис. 4).

На рис. 5, а представлены зависимости  $\Delta g x$  от времени для всех фракций ПА-10 в гептане при концентрации растворов  $0,10 \text{ г/дл}$ . Коэффициенты седиментации, рассчитанные по наклонам этих прямых, приведены в табл. 2. На рис. 5, б представлен ход зависимостей  $S(c)$  для фракций 1, 3, 5 и 8 ПА-10. Как видно из рисунка, эти зависимости прямолинейны и соответствуют уравнению  $1/S = 1/S_0(1 + \gamma[\eta]c)$  со значениями  $\gamma$ , приведенными в столбце 5 табл. 2. В пределах погрешности  $\gamma$  не зависит от молекулярного веса фракций, поэтому среднее значение  $\gamma = 1,2 \pm 0,2$  использовали для вычисления констант седиментации  $S_0$  (по приведенному выше уравнению) для всех остальных фракций (6 столбец табл. 2). У разных фракций значения  $S$  и  $S_0$  различаются на 6–12 %.

В табл. 2 приведены также значения  $S_0$  для некоторых фракций ПА-10 в  $n$ -бутиловом спирте и в этилацетате. Проверка показала, что влиянием скорости вращения ротора на  $S_0$  и концентрационной зависимостью  $S(c)$  в данном случае ( $\theta$ -растворители) можно пренебречь.

С использованием величин  $D_0$  и  $S_0$ , по формуле Сведберга  $M_{SD} = \frac{RT}{1 - \bar{v}_0} \cdot \frac{S_0}{D_0}$  (при величине удельного парциального объема

Таблица 2

Гидродинамические и оптические свойства фракций ПА-10 в гептане (24°), этилацетате (10°) и  $n$ -бутиловом спирте (24,5°)

Фракция, №	$D \cdot 10^7$		$S_0 \cdot 10^{13}$		$M_{SD} \cdot 10^{-4}$ , $n$ -бутиловый спирт	$\sigma_w^2 / M_w^2$ , гептан	$A_0 \cdot 10^{10}$	$[\eta] \cdot 10^{10}$ , $[\eta]$ , декадин
	гептан	$n$ -бутиловый спирт	гептан	этилацетат				
1	2,15	0,48	25	1,2	29,2	6,0	3,7	3,7
2	2,40	—	24,8	—	28,4	6,2	—	2,8
3	2,55	0,62	24	1,4	28,6	—	—	—
4	2,30	—	22,7	—	25,4	—	—	—
5	2,55	—	18,4	1,0	21,7	4,7	—	—
6	2,90	0,70	19,5	—	21,3	4,7	—	—
7	3,50	—	12,9	—	14	—	—	—
8	4,10	—	14	1,1	15,6	—	—	—
9	5,0	1,3	12,2	—	12,9	1,6	0,21	4,0
10	11,5	2,16	8,4	—	8,9	1,6	0,063	3,3

$\bar{v} = 1,03$  в гептане и  $\bar{v} = 1,02$  в *n*-бутиловом спирте) были рассчитаны значения молекулярных весов  $M_{SD}$  (табл. 2), которые совпадают в пределах экспериментальной погрешности.

Полидисперсность изучаемых фракций определяли методом «графического фракционирования» интегральных кривых распределения по смещениям  $c(x)$ , полученных из интерференционных седиментационных диаграмм [7] в гептане. Полученные величины параметра  $\sigma_w^2 / M_w^2$  достаточно велики, т. е. изучаемые фракции были весьма широкие, полидисперсные. Если принять во внимание небольшой диапазон молекулярных

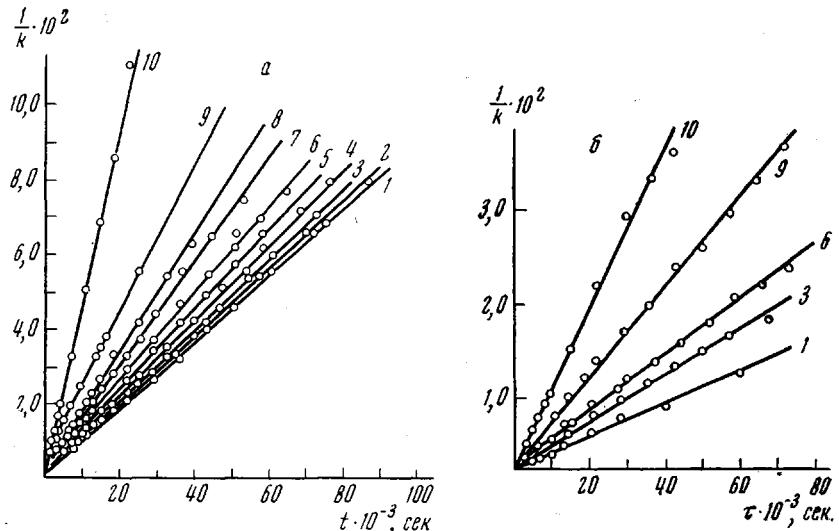


Рис. 3. Зависимость  $1/k \equiv 4Dt$  от времени для фракций ПА-10 в гептане  $24^\circ$ , (а) и *n*-бутиловом спирте,  $24.5^\circ$  (б). Здесь и на рис. 5 цифры у прямых соответствуют номерам фракций

весов изученных фракций, то этим можно объяснить значительный разброс экспериментальных точек, а также перекрывание некоторых гидродинамических характеристик фракций ПА-10.

В табл. 2 приведены значения постоянной  $A_0$ , рассчитанные по данным циффузии и седиментации в гептане и *n*-бутиловом спирте и по седиментационным данным в этилацетате. Закономерного изменения  $A_0$  по фракциям не наблюдается; величина  $A_0$  колеблется около среднего значения  $A_{0,0} = 3.5 \pm 0.5$ , характерного для непротекаемых гауссовых клубков.

Двойное лучепреломление в потоке  $\Delta n$  растворов фракций в декалине имеет отрицательный знак и является линейной функцией градиента скорости  $g$ . Измеряемые углы  $45^\circ - \chi$  ( $\chi$  — угол ориентации) растворов наиболее высокомолекулярных фракций в растворе составляли  $5-10^\circ$ .

Величина собственной удельной оптической анизотропии  $\Delta n/g\eta_0(\eta_r - 1)$  в декалине не зависит от концентрации и от молекулярного веса; точки для всех фракций (рис. 6) в пределах погрешности опыта ложатся на одну общую прямую, что соответствует свойствам гауссовых клубков. Исключение составляет фракция 10, точки которой лежат несколько ниже.

Двойное лучепреломление нефракционированного ПА-10 в спиртах положительно, так как при инкременте  $\Delta n / \Delta c \neq 0$  в измеряемый эффект вносится положительный эффект макро- и микроформы. Так как величина эффекта макроформы увеличивается при уменьшении концентрации, то

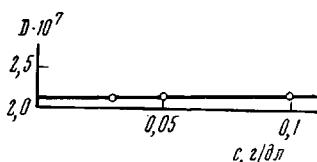


Рис. 4. Зависимость  $D$  от  $c$  для фракции 1 ПА-10 в гептане

измеряемая величина удельной оптической анизотропии становится все более положительной (рис. 7).

Гидродинамические характеристики  $S_0$  и  $D$  фракций ПА-10 в гептане и *n*-бутиловом спирте в зависимости от молекулярного веса приведены на рис. 8. Им соответствуют уравнения

$$D = 4,0 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,53}; S_0 = 4,7 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,46} \text{ — гептан, } 24^\circ$$

$$D = 5,5 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,50}; S_0 = 4,0 \cdot 10^{-16} \cdot M^{0,50} \text{ — } n\text{-бутиловый спирт, } 24,5^\circ$$

$$S_0 = 6,0 \cdot 10^{-16} \cdot M^{0,50} \text{ — этилацетат, } 10^\circ$$

На рис. 9 представлены зависимости  $[\eta]$  от  $M$  для фракций ПА-10 в пяти растворителях. Полученным прямым соответствуют уравнения

$$[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,65} \text{ — гептан, } 21^\circ$$

$$[\eta] = 1,8 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,65} \text{ — декалин, } 21^\circ$$

$\theta$ -растворители: этилацетат,  $10^\circ$  —  $[\eta]_0 = 1,2 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0,45}$ ; *n*-бутиловый спирт,  $24,5^\circ$ , изоамиловый спирт,  $8,5^\circ$  —  $[\eta]_0 = 0,86 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0,44}$ .

Количественную оценку равновесной жесткости основной цепи

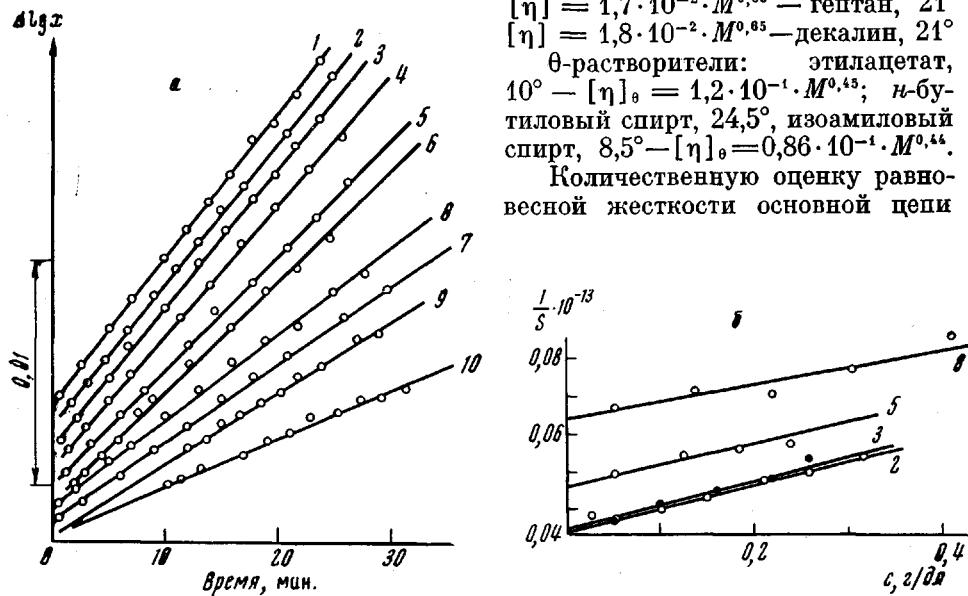


Рис. 5. Зависимость  $\Delta \lg x$  от времени (a) и  $1/S$  от концентрации растворов (б)

молекул ПА-10 в различных растворителях производили по коэффициентам поступательного и вращательного трения из построений [8, 9]

$$\frac{1}{DV\bar{M}} \frac{kT}{P_0\eta_0} \left( \frac{M_0}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} = A^{\frac{1}{2}} + KM^{\frac{1}{2}} \quad \text{и}$$

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = \Omega \left( \frac{A\lambda}{M_0} \right)^{\frac{1}{2}} + K'M^{\frac{1}{2}}$$

Экстраполяция прямых 1—3 на рис. 10, a, соответствующих измерениям  $D$  и  $S_0$  в гептане, этилацетате и *n*-бутиловом спирте к  $M = 0$ , дает на оси ординат отрезки, равные  $A^{\frac{1}{2}}$  (при этом  $P_0$  принималось равным его теоретическому значению 5,2, длина мономерного звена в направлении основной цепи  $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$ , молекулярный вес мономерного звена  $M_0 = 212$ ). Значения длины сегмента Куна из приведенного построения таковы:  $A = (50 \pm 10) \text{ \AA}$  (гептан, этилацетат) и  $A = (25 \pm 5) \text{ \AA}$  (*n*-бутиловый спирт).

На рис. 10, б приведены зависимости  $\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = f(\sqrt{M})$ , построенные с

использованием вискозиметрических данных в различных растворителях. Экстраполяция полученных прямых к  $M = 0$  приводит к следующим зна-

чениям отсекаемых на оси ординат отрезков  $K_0 = \Phi \left( \frac{A\lambda}{M_0} \right)^{\frac{1}{2}}$  в гептане,

декалине и этилацетате  $K_e = 0,076$ ; в *n*-бутиловом и изоамиловом спиртах  $K_e = 0,043$ . Полагая константу Флори  $\Phi = 2,8 \cdot 10^{23}$ , получаем следующие величины сегмента Куна:  $A = 35 \text{ \AA}$  (гептан, декалин, этилацетат) и  $A = 24 \text{ \AA}$  (спирты).

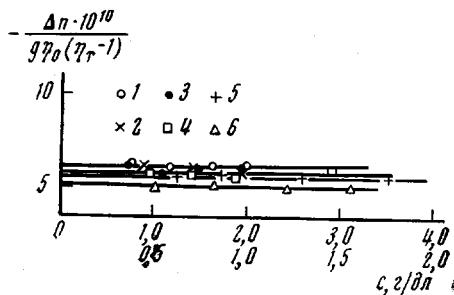


Рис. 6

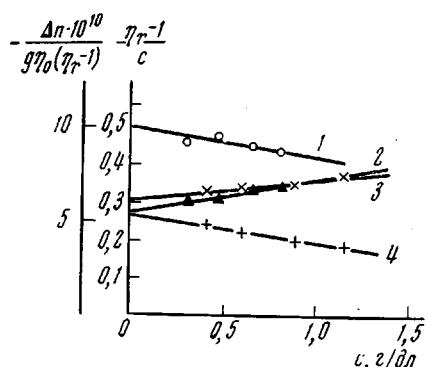


Рис. 7

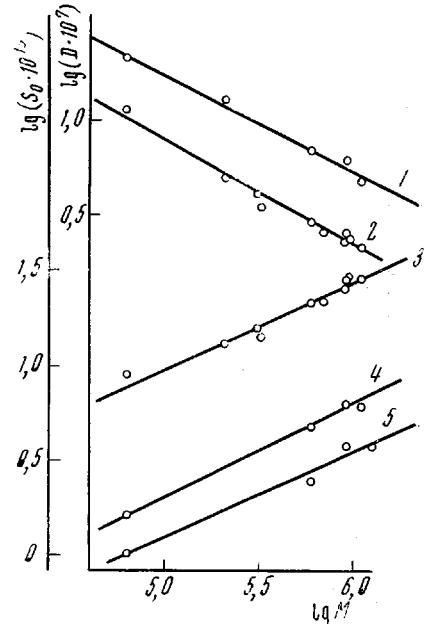


Рис. 8

Рис. 6. Зависимость удельной оптической анизотропии для фракций 1 (1), 4 (2), 6 (3), 7 (4), 8 (5) и 10 (6) ПА-10 в декалине от концентрации растворов. Верхняя шкала по оси абсцисс относится к фракции 10

Рис. 7. Зависимость  $\frac{\Delta n}{g\eta_0(\eta_r - 1)}$  (1, 4) и  $\frac{\eta_r - 1}{c}$  (2, 3) от концентрации растворов в *n*-бутиловом (1, 2) и изоамиловом (3, 4) спиртах

Рис. 8. Зависимость  $\lg D$  (1, 2) и  $\lg S_0$  (3-5) от  $\lg M$  для фракций ПА-10 в *n*-бутиловом спирте (1, 5), гептане (2, 3) и в этилацетате (4)

Из приведенных в табл. 3 результатов оценки равновесной жесткости основной цепи молекул ПА-10 следует, что невозмущенные размеры макромолекул ПА-10 в гептане, декалине и этилацетате одинаковы, но приблизительно вдвое превышают невозмущенные размеры макромолекул данного полимера в *n*-бутиловом и изоамиловом спиртах.

Для ПА-10 в *n*-бутиловом спирте величина  $K_e = \left( \frac{A \lambda}{M_0} \right)^{3/2} \Phi$  была определена при 24,5, 40 и 80° (рис. 11). Из рис. 12, где величина  $K_e$  отложена как функция температуры, видно, что невозмущенные размеры макромолекул ПА-10 в *n*-бутиловом спирте при повышении температуры остаются практически неизменными: экстраполяция величины  $K_e$  к температуре кипения *n*-бутилового спирта не приводит к величинам  $K_e$ , полученным в ассоциирующих растворителях. Таким образом, различие невозмущенных размеров макромолекул в спиртах и других использованных нами растворителях не может быть объяснено влиянием «самоассоциации» растворителя подобно тому, как это сделано в работе [10].

ределена при 24,5, 40 и 80° (рис. 11). Из рис. 12, где величина  $K_e$  отложена как функция температуры, видно, что невозмущенные размеры макромолекул ПА-10 в *n*-бутиловом спирте при повышении температуры остаются практически неизменными: экстраполяция величины  $K_e$  к температуре кипения *n*-бутилового спирта не приводит к величинам  $K_e$ , полученным в ассоциирующих растворителях. Таким образом, различие невозмущенных размеров макромолекул в спиртах и других использованных нами растворителях не может быть объяснено влиянием «самоассоциации» растворителя подобно тому, как это сделано в работе [10].

Сопоставление величин сегмента Куна основных цепей ПА-10 и ПА-16 [2] в гептане и декалине показывает, что удлинение боковой цепи в полтора раза мало сказывается на равновесной жесткости основной цепи этих полимеров в указанных растворителях.

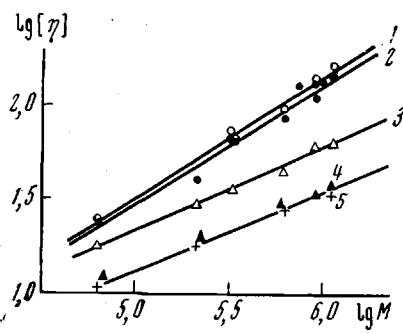


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  для фракций ПА-10 в декалине (1), гептане (2), этилацетате (3), *n*-бутиловом (4) и изоамиловом спиртах (5)

Рис. 10. Зависимость  $y = \frac{1}{D \gamma M} \times$

$$\times \frac{kT}{P_0 \eta_0} \sqrt{\frac{M_0}{\lambda}} = \frac{\gamma M}{S_0} \frac{1 - v \rho_0}{N_A P_0 \eta_0} \frac{\sqrt{M_0}}{\lambda} \quad (a)$$

и  $[\eta]/\sqrt{M}$  (6) от  $\sqrt{M}$  для фракций ПА-10 в гептане (1), декалине (2), этилацетате (3), *n*-бутиловом (4, 5) и изоамиловом спиртах (6); 4 — данные диффузии и 5 — седиментации

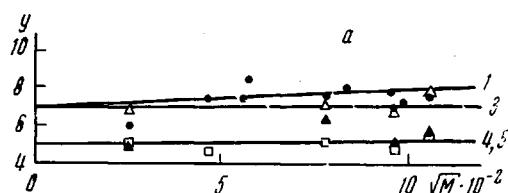
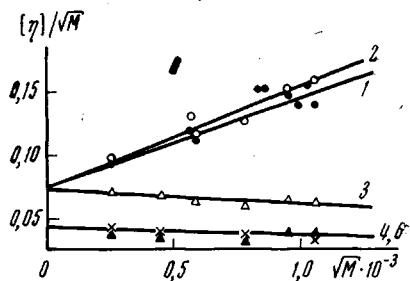


Рис. 10



**Оптические свойства.** В графе 15 табл. 2 приведены величины приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  в декалине. Для последней фракции величина  $[n]/[\eta]$  несколько ниже, чем для всех предыдущих фракций. В состав цепи молекул последней фракции входит примерно 20 сегментов, и оптические свойства уже не описываются в рамках теории гауссовых цепей. Кроме того, для молекул ПА-10 в декалине отношение персистентной длины  $a = A/2$  к величине эффективного диаметра

Таблица 3

Невозмущенные размеры макромолекул ПА-10 в различных растворителях

Растворители	$T, ^\circ C$	$K_\theta \cdot 10^4$	$A(A)$	$a$	$\alpha [n] \sim M^\alpha$
--------------	---------------	-----------------------	--------	-----	----------------------------

Вязкость

Гептан	21	0,76	35,0	14	0,65
Декалин	21	0,76	35,0	14	0,65
Этилацетат *	10	0,74	34,4	14	0,46
<i>n</i> -Бутиловый спирт *	24	0,43	23,9	9,5	0,44
Изоамиловый спирт *	8,5	0,43	23,9	9,5	0,42

Седиментация, диффузия

Гептан	24	50	20
Этилацетат *	10	50	20
<i>n</i> -Бутиловый спирт *	24	25	10

\* θ-растворители.

$a/d \approx 1$  и, согласно работе [11], несмотря на достаточно большую величину  $x = L/a$ , величина удельной оптической анизотропии может быть меньше своего предельного значения в той области молекулярных весов, где конформационные и гидродинамические свойства еще описываются моделью гауссова клубка.

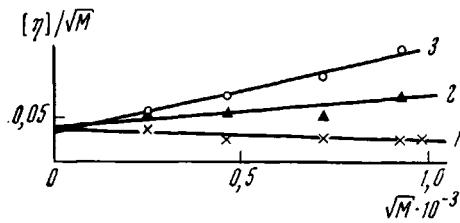


Рис. 11. Зависимость  $[\eta]/\sqrt{M}$  от  $\sqrt{M}$  для фракций ПА-10 в *n*-бутиловом спирте при 24,5 (1), 40 (2) и 80° (3)

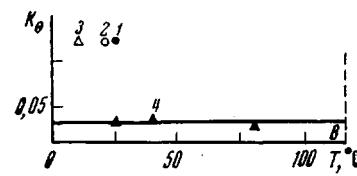


Рис. 12. Зависимость  $K_\theta$  от температуры для ПА-10 в гептане (1), декалине (2), этилацетате (3) и *n*-бутиловом спирте (4). В — т. кип. *n*-бутилового спирта

Величина собственной сегментной оптической анизотропии в декалине для фракций 1—9 вычислена по формуле Куна для гауссовых цепей [12]

$$a_1 - a_2 = \frac{45kT}{4\pi} \frac{n_s}{(n_s^2 + 2)^2} \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)},$$

где  $n_s$  — показатель преломления растворителя.

Анизотропия мономерного звена  $a_{\parallel} - a_{\perp} = (a_1 - a_2)/s$ , вычисленная с использованием числа мономерных звеньев в сегменте Куна  $s = A/\lambda$ , полученного из гидродинамических исследований в декалине, равна —  $5,27 \cdot 10^{-25}$ .

Таблица 4

Сравнение оптических свойств ПА-10 и ПА-16 [2]

Полимер	Растворитель	$[\eta] \cdot 10^{10}$	$s$	$(a_1 - a_2) \cdot 10^{25}$	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{25}$
ПА-10	Декалин	—6,0	14	—74,0	—8,3
	<i>n</i> -Бутиловый спирт	+10,0			
	Изоамиловый спирт	+5,3			
ПА-16	Декалин	—11,5	17,2	—141	—8,2
	Толуол	—13,4		—162	—9,9
		—9,8		—124	—7,6

В табл. 4 приведены оптические характеристики ПА-10, полученные в настоящей работе, и для сравнения — результаты оптических исследований ПА-16 [2]. Из таблицы видно, что увеличение отрицательной анизотропии сегмента  $a_1 - a_2$  при удлинении боковой цепи прежде всего вызвано увеличением отрицательной анизотропии мономерного звена  $a_{\parallel} - a_{\perp}$ . Сопоставление оптических свойств ПА-10 и ПА-16 с оптическими свойствами ПА-1 и ПА-4 [13] показывает, что увеличение отрицательной анизотропии, кроме того, вызвано и увеличением жесткости основной цепи макромолекул.

Такой же результат получен при изучении полимеров метакрилового ряда [11].

## Выводы

1. Получены соотношения, связывающие коэффициенты диффузии и седиментации в гептане, этилацетате и *n*-бутиловом спирте полидецилакрилата (ПА-10) с молекулярным весом и соотношения вязкость — молекулярный вес в пяти растворителях, три из которых являются  $\theta$ -растворителями.

2. По данным диффузии, седиментации и вязкости определены размеры статистического сегмента Кунда *A*: в декалине, гептане и этилацетате  $A = (42 \pm 8)\text{\AA}$ , а в *n*-бутиловом и изоамиловом спиртах эта величина приблизительно вдвое меньше. Сравнение жесткости основной цепи ПА-10 и полицетилакрилата (ПА-16) в гептане и декалине показывает, что удлинение боковой цепи в полтора раза практически не меняет равновесной жесткости основной цепи в этих растворителях.

3. Произведено измерение двойного лучепреломления в потоке растворов ПА-10 в декалине, изоамиловом и *n*-бутиловом спиртах. Найдено, что собственная оптическая анизотропия сегмента в декалине  $a_1 - a_2 = -74.0 \cdot 10^{-25}$ , чему соответствует анизотропия мономерного звена  $a_{\parallel} - a_{\perp} = -5.27 \cdot 10^{-25}$ . Увеличение отрицательной анизотропии сегмента при удлинении боковой группы вызвано прежде всего увеличением отрицательной анизотропии мономерного звена.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР  
Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
1 XII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Д. Харди и др., Высокомолек. соед., **A11**, 349, 1969.
2. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева и др., Высокомолек. соед., **A13**, 2226, 1971.
3. Е. В. Корнеева, В. Н. Цветков, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., **A12**, 1369, 1970.
4. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., **A13**, 506, 1971.
5. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, **21**, 701, 1951.
6. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 1575, 1962.
7. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A9**, 1249, 1967.
8. J. M. G. Cowie, S. Buxwater, Polymer, **6**, 197, 1967.
9. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., **C1**, 137, 1963.
10. A. Dondos, H. Venoit, Makromolek. Chem., **129**, 35, 1969.
11. В. Н. Цветков. Докл. АН СССР, **192**, 380, 1970.
12. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, **26**, 394, 1943.
13. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, М. Г. Витовская, Высокомолек. соед., **6**, 297, 1964.

## CONFORMATIONAL AND OPTICAL PROPERTIES OF POLY(DECYL ACRYLATE)

*V. N. Tsvetkov, L. N. Andreeva, E. V. Korneeva,  
P. N. Lavrenko, N. A. Plate, V. P. Shibaev, B. S. Petrukhin*

### Summary

The solutions of poly(decyl acrylate) fractions in five solvents, three of which are  $\theta$ -solvents, have been studied by diffusion, sedimentation, viscosity and flow birefringence methods. From the hydrodynamic studies the size of the statistical Kuhn segment *A* has been determined: in decalin, heptane and ethyl acetate  $A = (42 \pm 8)\text{\AA}$ , in *n*-butyl and isoamyl alcohols the value of *A* is approximately twice as small. The comparison of the main chain rigidities of poly(decyl acrylate) and poly(cetyl acrylate) has shown that the elongation of the side chain by one and a half times practically does not change the equilibrium rigidity of the main chain in these solvents. The inherent segment anisotropy in decalin has been determined:  $a_1 = a_2 = -74 \times 10^{-25}\text{ cm}^3$  with the corresponding anisotropy of the monomer unit  $a_{\parallel} - a_{\perp} = -5.3 \times 10^{-25}\text{ cm}^3$ . An increase of the negative anisotropy of the segment with increasing length of the side group is caused primarily by the increase of the negative anisotropy of the monomer unit.