

видно из рисунка, эта погрешность больше экспериментальной ошибки в определении отношения (8) только для случая практически предельно композиционно неоднородного сополимера ($K = 100$; $P/M_w = 0,49$). Можно поэтому полагать, что формула (12) является хорошей аппроксимацией выражения (8) и может быть использована для оценки КН реальных сополимеров.

Таким образом, предложенный метод позволяет охарактеризовать КН сополимеров параметром $\delta x_{0,333}$, аналогичным параметру P/M_w , который используется в методе светорассеяния [1].

Из выражения (6) видно, что предложенный метод позволяет обнаружить и оценить только ту часть КН образца, которая связана с неоднородностью его по M (в основном случае привитых в блок-сополимеров). При исследовании статистических сополимеров величина отношения $(M_{SD_A})_{\text{каж}}/M_{SD_A}$ может служить указанием на существование и характер связи между составом и молекулярным весом сополимера.

Выводы

1. Показана принципиальная возможность обнаружения композиционно неоднородных (КН) сополимеров по значениям молекулярных весов, определенных методом диффузии — седиментации M_{SD} , в растворителях с разными показателями преломления.

2. Показано, что отношение $(M_{SD_A})_{\text{каж}}/M_{SD_A}$ нечувствительно к качеству растворителя и может быть использовано для оценки КН сополимеров, связанной с неоднородностью по молекулярному весу.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Bushuk, H. Benoit, Compt. rend., 246, 3157, 1958; Canad. J. Chem., 36, 1616, 1958.
2. T. Kotaka, N. Donkai, H. Ohnumba, H. Nagaki, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1803, 1968.

УДК 535:532.5:541.64

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА

*И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, В. Е. Бычкова,
Г. М. Павлов, Ж. С. Согомонянц*

Настоящая работа является продолжением [1—5] исследования оптических и гидродинамических свойств макромолекул производных поливинилпиродина в органических растворителях, где электростатическое взаимодействие подавлено и гидродинамические и оптические свойства молекул определяются их химическим строением.

Объектом исследования служили фракции поли-2-метил-5-винилпиродина (ПМВП), полученного полимеризацией 2-метил-5-винилпиродина в растворе в кислой среде. Фракции получены дробным осаждением из 1%-ного раствора в метаноле концентрированным раствором аммиака.

Вискозиметрические измерения растворов фракций в этилацетате производили в капиллярном вискозиметре со временем течения растворителя 50 сек. при 21°.

Коэффициенты поступательной диффузии D фракций в этилацетате (инкремент показателя преломления полимер — растворитель $dn/dc = 0,1 \text{ см}^3/\text{г}$) измеряли на

поляризационном диффузометре по методу площадей и максимальных ординат; кювета длиной 3 см, концентрация исследуемых растворов составляла 0,03–0,05 г/100 см³.

Коэффициент седиментации S_0 фракций в этилацетате определяли на ультрацентрифуге марки G-110 фирмы МОМ (Будапешт) по максимумам седиментационных диаграмм. Измерения выполнены в интервале концентраций от 0,03 до 0,04 г/100 см³. В таблице приведены экстраполированные на нулевую концентрацию значения коэффициентов S_0 .

Двойное лучепреломление в потоке измерено в двух растворителях: в бромоформе, где показатели полимера n_b и растворителя n_s практически одинаковы, и в этилацетате, где $n_b - n_s \approx 0,222$. Измерения проводили в универсальном динамооптическом [6] высотой 10 см с внешним ротором, величина зазора — 0,06 см. Двойное лучепреломление Δn , измеряемое в бромоформе, как и для ранее исследованного образца [1], отрицательно по знаку, а для исследованных пяти фракций в этилацетате двойное лучепреломление положительно. В двух последних столбцах таблицы приведены значения приведенного двойного лучепреломления в потоке (экстраполированные на нулевой градиент скорости и нулевую концентрацию раствора) в двух исследованных растворителях.

Молекулярные веса фракций определены по значениям коэффициентов диффузии D и седиментации S_0 по формуле Сведберга при значении парциального удельного объема $\bar{v} = 0,85 \text{ см}^3/\text{г}$.

На рис. 1 в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости характеристической вязкости $[\eta]$, коэффициентов диффузии D и седиментации S_0 от молекулярного веса M_{SD} . Точки ложатся на прямые, соответствующие уравнениям:

$$[\eta] = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,61}; \quad D = 2,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,52}; \quad S_0 = 2,5 \cdot 10^{-15} M^{0,48}$$

Для количественной оценки жесткости молекулярной цепи ПМВП и определения невозмущенных размеров молекул можно использовать экспериментальные данные по поступательному трению макромолекул [7, 8]. На рис. 2, а построена зависимость $1 / DM^{1/2}$ от $M^{1/2}$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $(\eta_0 P / kT) (\lambda A / M_0)^{1/2} = 3,8 \cdot 10^3$. При $\eta_0 = 0,43 \cdot 10^{-2}$, $P = 5,2$ [9], $M_0 = 119$, $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-8}$ (λ — проекция мономерного звена на ось молекулы), длина сегмента Куна A равна $22 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, число мономерных звеньев в сегменте $S = A / \lambda = 9$.

Гидродинамические и оптические свойства фракций ПМВП

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$D \cdot 10^7$	$S \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$A_0 \cdot 10^{10}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^{10}}{g (\eta - \eta_0)}$	$\frac{\Delta n \cdot 10^{10}}{g (\eta - \eta_0)}$
I	1,44	0,9	22,2	2,59	--	В бромоформе	В этилацетате
II	1,42	1,6	21,5	1,41	2,99	--	39,0
III	1,31	1,8	23,2	1,35	3,25	--21,4	--
IV	1,19	1,8	18,0	1,00	2,85	--	33,0
V	1,07	2,2	19,0	0,95	3,40	--	--
VI	1,00	2,2	16,2	0,78	3,56	--	--
VII	0,92	2,2	16,1	0,77	2,92	--	19,5
VIII	--	2,8	16,0	0,60	--	--	--
IX	0,72	3,2	11,3	0,37	3,06	--25,1	13,5
X	0,53	3,7	11,9	0,34	3,19	--	--
XI	0,51	4,5	10,8	0,25	3,36	--22,6	--
XII	0,28	6,6	6,36	0,10	2,99	--	7,0

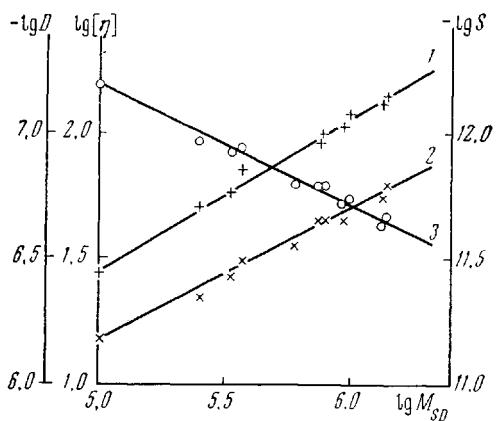


Рис. 1. Зависимость величин $\lg [\eta]$ (1), $\lg D$ (2) и $\lg S$ (3) от $\lg M_{SD}$ для фракций ПМВП в этилацетате

Аналогичное построение может быть выполнено с использованием вискозиметрических данных [9]. Экспериментальная прямая (рис. 2, б) представляет зависимость $[\eta] / \bar{M}^{1/2}$ как функцию $\bar{M}^{1/2}$, отсекает на оси ординат отрезок, равный $K_0 = [\eta]_0 / \bar{M}^{0.5} = 0.082$ и соответственно дает $A = 25 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $S = 10$. Величины A и S , полученные из данных вязкости и по поступательной диффузии, близки и соответствуют значениям A и S для большинства гибких карбоцепных полимеров [6].

В исследованном интервале молекулярных весов от $0.1 \cdot 10^6$ до $1.4 \cdot 10^6$ приведенное двойное лучепреломление $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ не зависит от молекулярного веса. Поэтому, учитывая оптические свойства, молекулы ПМВП

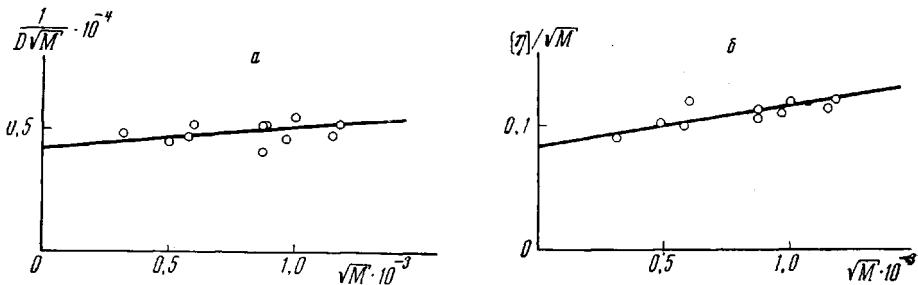


Рис. 2. Зависимость величины $1/D\bar{M}$ (а) и $[\eta] / \bar{M}$ (б) от \bar{M} для фракций ПМВП в этилацетате

можно моделировать гауссовой цепью, и разность главных поляризуемых стей молекулярного сегмента ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) может быть вычислена по формуле Куна [10] с использованием экспериментально найденного значения $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = \frac{45n_s kT}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} \cdot \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$$

Величина $a_{\parallel} - a_{\perp}$ (среднее значение для трех фракций) равна $-260 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Если воспользоваться средним значением $S = 9$, полученным из гидродинамических данных, то анизотропия мономерного звена молекул ПМВП $a_{\parallel} - a_{\perp} = (a_{\parallel} - a_{\perp}) / S$ оказывается равной $-29 \cdot 10^{-25}$. Как указывалось [1], отрицательный знак анизотропии соответствует строению молекулы ПМВП, содержащей анизотропную пиридиновую группу. Тот факт, что величина $a_{\parallel} - a_{\perp}$ превышает анизотропию мономерного звена полистирола, по-видимому, отражает строение пиридинового радикала.

Выводы

- Исследованы характеристические вязкости, диффузия, седиментация и двойное лучепреломление в потоке фракций поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП).
- Получены соотношения, связывающие $[\eta]$, D и S_0 фракций ПМВП в этилацетате с молекулярным весом.
- По экспериментальным значениям $[\eta]$ и D определены невозмущенные размеры молекул ПМВП. Последние соответствуют размерам большинства гибких цепных молекул без сложных боковых групп.
- По экспериментальным данным, полученным в бромоформе, вычислена сегментная анизотропия молекул, которая оказалась равной $a_{\parallel} - a_{\perp} = -260 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, В. Е. Бычкова, И. А. Стрелина, Высокомолек. соед., 5, 846, 1966.
2. G. B. Gechele, L. Crescentini, J. Polymer Sci., 3, 3599, 1965.
3. А. В. Топчиев, М. М. Кусаков, Нефтехимия, 3, 90, 1963.
4. C. Garbuglio, L. Crescentini, A. Mula, G. B. Gechele, Makromolek. Chem., 97, 97, 1966.
5. Sh. Arichi, S. Mitsuba, N. Sakamoto, H. Murata, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 428, 1966.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
7. J. H. G. Cowil, S. Bywater, Polymer, 6, 197, 1965.
8. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитрай, Высокомолек. соед., А11, 349, 1969.
9. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
10. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.

УДК 541.183.678.046+547.538.141

АДСОРБЦИЯ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЕГО РАСТВОРАХ

Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, Л. М. Сергеева

В проведенных нами ранее работах [1—3], касающихся адсорбции полимеров из растворов, было сделано предположение о том, что при адсорбции на поверхность твердых тел переходят не только отдельные макромолекулы, а в основном их агрегаты, существующие в концентрированных растворах полимеров. Однако экспериментальных данных, подтверждающих это положение, не было получено.

Таблица 1

Зависимость размеров d агрегатов в растворах ОЭГА от концентрации c и качества растворителя

В ацетоне		В толуоле	
c , г/100 мл	d , Å	c , г/100 мл	d , Å
0,5	100	0,5	400
1,0	250	1,0	700
1,5	400	1,5	1000
2,0	600	2,0	4000
3,0	800	3,0	6700
4,0	900		
5,0	1100		
8,0	1200		
10,0	1300		

Таблица 2

Изменение размера агрегатов со временем в растворах после адсорбции

Растворитель	c , г/100 мл	Время, часы	d , Å
Ацетон	10,00	0	100
		4	100
		24	180
		48	300
		72	600
		336	1200
Толуол	3,00	0	100
		4	100
		24	300
		48	3200
		72	6000

С целью получения прямых данных нами было проведено исследование свойств растворов олигоэтиленгликольадипината (ОЭГА) с молекулярным весом 2000 в хорошем (ацетон) и плохом (толуол) растворителях [4] методом спектра мутности [5]. При этом было обнаружено, что в растворах олигоэтиленгликольадипината существуют частицы с распределением по размерам от отдельных молекул до их агрегатов, количество которых в единице объема изменяется в пределах $0,038 \cdot 10^8$ — $30,0 \cdot 10^8$, а размер их