

УДК 541.64:539.107

**ЭФФЕКТЫ ФОРМЫ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

С. Я. Магарик, Г. М. Павлов, В. Н. Цветков

Исследована концентрационная зависимость эффекта формы привитого сополимера метилметакрилата со стиролом в диоксане, что позволило разделить эффекты макро- и микроформы. Несмотря на большую длину сегмента A основной цепи макромолекулы, эффект макроформы намного превышает эффект микроформы, что вызвано значительной толщиной молекулы. Асимметрия формы макромолекулы $p = 1,9$ (гауссов клубок), а статистического сегмента $p_s < 1,5$. Последний результат согласуется с оценкой $A/d \approx 1$, полученной по измеренным значениям вязкости и динамического двойного лучепреломления в отсутствие эффекта формы (бромуформа).

Исследования гидродинамических и оптических свойств привитых сополимеров метилметакрилата со стиролом привели к выводу [1–6] о большой равновесной (скелетной) жесткости цепей, составляющих гребнеобразную макромолекулу. При этом боковые привитые цепи полистирола имеют конформацию слабо изогнутых стержней, что обеспечивает значительную «толщину» (диаметр d моделирующей червеобразной цепи) макромолекулы привитого сополимера.

Последнее обстоятельство приводит к уникальному сочетанию [4–6] большой жесткости и непротекаемости макромолекул рассматриваемого типа.

Оно же должно вносить существенные корректировки [4] и в соотношение эффектов их макро- и микроформы в динамическом двойном лучепреломлении. Эффект макроформы должен быть выше, чем в типичных (с малым диаметром) жесткоцепных полимерах за счет большей плотности клубков привитых сополимеров. Напротив, эффект микроформы должен быть в них мал из-за соизмеримости продольных и поперечных размеров сегментов.

С ростом концентрации средний показатель преломления «окружающей среды» n_s^* приближается к показателю преломления набухшей растворителем макромолекулы n_∞ гораздо быстрее, чем к показателю преломления сухого полимера n_k , что позволяет выяснить причину эффекта формы (клубок или сегмент) при изучении его зависимости от концентрации c .

Экспериментальная часть

В работе исследован привитой сополимер метилметакрилата со стиролом, характеризуемый следующими параметрами: молекулярный вес сополимера $M_{sp}=590\cdot10^3$, содержание полистирола $y=0,934$, молекулярный вес каждой привитой цепи полистирола $M_b=2200$, плотность сухого полимера $\rho=1,11$, показатель преломления его $n_k=1,604$.

Методы получения и фракционирования сополимера, а также приборы и установки, примененные для его исследования, те же, что и в работе [6].

Нами изучена концентрационная зависимость динамического двойного лучепреломления и вязкости сополимера в бромоформе и диоксане.

Поскольку показатель преломления бромоформа $n_s=1,598$ весьма близок к n_k , в этом случае двойное лучепреломление вызвано собственной анизотропией. Для изучения эффектов формы применялся диоксан с $n_s=1,421$.

Результаты измерений зависимости динамического двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g представлены на рис. 1 (бромуформа) и 2 (диоксан). Для наглядности на рис. 1 абсцисса — напряжение сдвига $\Delta \tau = g(\eta - \eta_0)$, где η и η_0 — вязкости раствора и растворителя соответственно: $[\eta] = 23 \text{ см}^3/\text{г}$ в бромоформе и $20 \text{ см}^3/\text{г}$ — в диоксане.

Обсуждение результатов

В соответствии с результатами работ [1—6] исследованный привитой сополимер следует отнести к числу полимеров с повышенной жесткостью цепей.

Жесткость его основной цепи — число мономерных звеньев полиметилметакрилата в статистическом сегменте S_A — может быть оценена с использованием значения характеристической вязкости согласно равенству [4]

$$S_A = ([\eta] M_{SD}/\Phi)^{1/3} P_A^{-1} \lambda^{-2}, \quad (1)$$

где $\Phi = 2,84 \cdot 10^{23}$, $\lambda = 2,52 \cdot 10^{-8}$ — длина мономерного звена основной цепи, см, P_A — ее степень полимеризации, вычисленная с учетом [5] доли «испорченного» полиметилметакрилата. Такая оценка дает величины $P_A = 467$ и $S_A = 44$, что соответствует длине статистического сегмента $A = 110 \cdot 10^{-8}$ см, молекулярный вес которого $M_s = 55,4 \cdot 10^3$.

Жесткость боковых цепей S_B можно оценить по величине собственной оптической анизотропии статистического сегмента макромолекулы привитого сополимера ($\alpha_1 - \alpha_2$), которая находится из измерений динамического двойного лучепреломления в бромоформе. Для гауссовых цепей выполняется соотношение [7]

$$\frac{[n]_l}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (2)$$

где $[n]_l$ — характеристическое двойное лучепреломление, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

С другой стороны, оптическая анизотропия статистического сегмента макромолекулы привитого сополимера ($\alpha_1 - \alpha_2$) равна [4]

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = S_A \left[(a_{||} - a_{\perp})_A - \frac{y}{1-y} \frac{(a_{||} - a_{\perp})_B}{12} \cdot f \left(\frac{S_B}{P_B} \right) \right], \quad (3)$$

где $(a_{||} - a_{\perp})_A$ и $(a_{||} - a_{\perp})_B$ — оптическая анизотропия мономерного звена основной и боковой цепи соответственно, P_B — степень полимеризации боковой цепи, а функция $f(S_B/P_B)$ приведена в работе [4].

Согласно рис. 1 имеем $[n]/[\eta] = [(\Delta n/g)/(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0} = 126 \cdot 10^{-10}$. Откуда $(\alpha_1 - \alpha_2) = 1400 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Подставляя в выражение (3) известные значения $(a_{||} - a_{\perp})_A = 0,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [8] и $(a_{||} - a_{\perp})_B = -28 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [9], получаем $f(S_B/P_B) = 1$ и $S_B/P_B = 1$. Это согласуется с результатами, полученными в работах [4—6], и означает, что боковые цепи полистирола практически распрымлены, образуя «толщину» (диаметр d) макромолекулы $50 \cdot 10^{-8} \text{ см} < d < 100 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Для вычисления анизотропии макро- и микроформы может быть использована теория [10], в которой набухшая растворителем макромолекула моделируется эллипсоидальным телом с показателем преломления n_∞

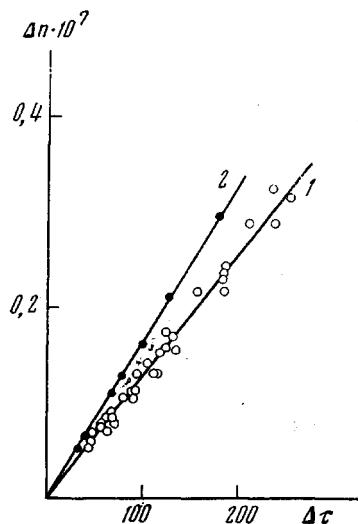


Рис. 1. Зависимость Δn от $\Delta \tau$ в бромоформе при $c = 0,069$ — $0,006$ (1) и $0,092 \text{ г}/\text{см}^3$ (2)

или соответственно статистический сегмент моделируется эллипсоидом вращения с показателем преломления n_k (сухой полимер) и с соотношением полуосей p .

Этот эллипсоид погружен в среду с показателем преломления n_s^* , являющимся средним показателем преломления раствора концентрации c и определяемым [10] равенством

$$(n_s^*)^2 = n_s^2 + (n_k^2 - n_s^2)(c/\rho) \quad (4)$$

Тогда главные поляризуемости эллипса γ_1 и $\gamma_2 = \gamma_3$ зависят от объема эллипса и коэффициентов его формы $L_1(p)$ и $L_2(p)$.

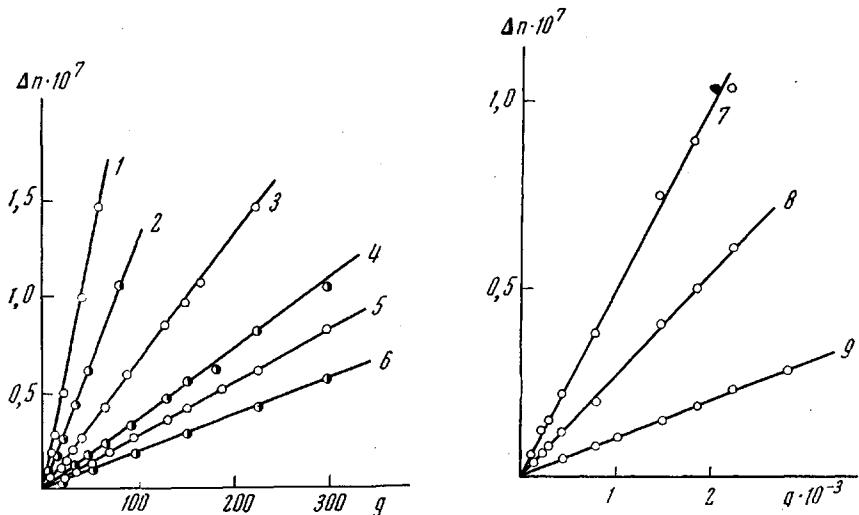


Рис. 2. Зависимость Δn от градиента скорости g в диоксане при $c \cdot 10^2 = 13,7$ (1); $10,0$ (2); $7,2$ (3); $5,5$ (4); $4,0$ (5); $3,0$ (6); $0,85$ (7); $0,47$ (8) и $0,17 \text{ г}/\text{см}^3$ (9) и $\eta \cdot 10^{-2} = 28,7$ (1); $15,7$ (2); $8,76$ (3); $5,67$ (4); $4,58$ (5); $3,75$ (6); $2,46$ (7); $2,28$ (8) и $2,15 \text{ нуаз}$ (9)

Это приводит к появлению оптической анизотропии макроформы

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_f = (\gamma_1 - \gamma_2)_f (1 - c[\eta])^2, \quad (5)$$

где

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_f = \left(\frac{n_s^2 - 2}{3} \right)^2 \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s} \right)^2 \frac{M^2}{(\rho N_A)^2 V} (L_2 - L_1) \quad (6)$$

и микроформы

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_{fs} = (\gamma_1 - \gamma_2)_{fs} (1 - c/\rho)^2, \quad (7)$$

где

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_{fs} = \frac{3}{5} \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s} \right)^2 \frac{M_s}{\rho N_A} (L_2 - L_1) \frac{h^2}{\bar{h}^2} \quad (8)$$

(h — расстояние между концами макромолекулярной цепочки (здесь — основной цепи), V — объем набухшего растворителем макромолекулярного клубка, N_A — число Авогадро).

Поскольку плотность полимера ρ обычно близка к единице, то, как это видно из формул (5) и (7), с ростом концентрации анизотропия макроформы убывает в $[\eta]$ раз быстрее, чем анизотропия микроформы.

Эффективное двойное лучепреломление $[(\Delta n/g)/(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$, получаемое из эксперимента, прямо пропорционально суммарной эффективной анизотропии молекулы $(\gamma_1 - \gamma_2)^*$. Поэтому рис. 3, на котором изображена концентрационная зависимость величины $[(\Delta n/g)/(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$, позволяет количественно разделить двойное лучепреломление, вызванное собственной оптической анизотропией, анизотропией макроформы и анизотропией мик-

роформы, и получить соответствующие значения характеристического двойного лучепреломления

$$[n] = [n]_i + [n]_f + [n]_{is} \quad (9)$$

Пунктирная прямая на рис. 3 отвечает условию $(\gamma_1 - \gamma_2)_f \rightarrow 0$ и делит ординату на два отрезка, причем нижний соответствует суммарному эффекту собственной анизотропии и анизотропии микроформы. Можно думать, что в наших опытах кривая 1 еще не достигла значения насыщения и что при дальнейшем увеличении концентрации пунктирная прямая могла бы быть проведена несколько ниже. Поэтому выполненную в конце работы оценку асимметрии формы сегмента следует считать лишь верхним пределом p_s .

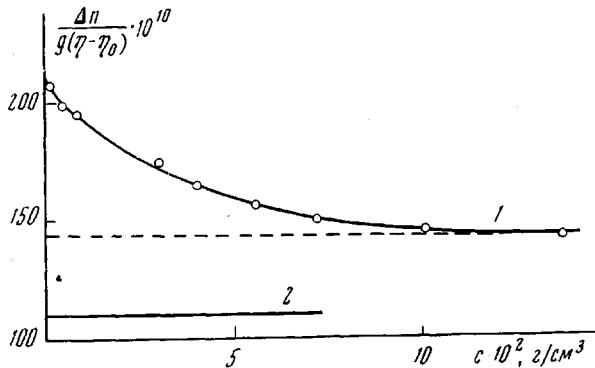


Рис. 3. Зависимость величины $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ от c в диоксане. Эффект, отвечающий суммарной (1) и собственной анизотропиям (формула (10)) (2)

Прямая 2 рис. 3 отражает отсутствие [10] концентрационной зависимости собственной анизотропии, что подтверждается нашими результатами (рис. 1), по крайней мере, до $c=0,06 \text{ г}/\text{см}^3$. При $c=0,092 \text{ г}/\text{см}^3$ в бромоформе наблюдалось некоторое увеличение эффективного двойного лучепреломления. Для учета влияния на величину $[n]_i$ изменения показателя преломления n_i и $[\eta]$ при переходе от бромоформы к диоксану использовали формулу [11]

$$\frac{[n]_{i_1}}{[\eta]_1} = \frac{[n]_{i_2}}{[\eta]_2} \frac{n_{s_2}}{n_{s_1}} \left(\frac{n_{s_1}^2 + 2}{n_{s_2}^2 + 2} \right)^2, \quad (10)$$

где индексы 1 и 2 относятся к диоксану и бромоформу соответственно.

Окончательно получаем в диоксане: $[n]_i = 22 \cdot 10^{-8}$; $[n]_f = 13,4 \cdot 10^{-8}$; $[n]_{is} = 6,6 \cdot 10^{-8}$.

Таким образом, в макромолекулах привитых сополимеров гребнеобразного строения, несмотря на повышенную жесткость их основной цепи, эффект макроформы намного превышает эффект микроформы.

Очевидно, это является результатом значительной величины рассматриваемых макромолекул.

В самом деле, разность поляризумостей макромолекулы $(\gamma_1 - \gamma_2)_i$, вызванная ее макроформой, согласно формуле (6), пропорциональна коэффициенту асимметрии ее формы $(L_2 - L_1)$ и отношению M^2/V или $M/[\eta]$. Что касается анизотропии микроформы, то она пропорциональна коэффициенту асимметрии формы $(L_2 - L_1)$, сегмента и его молекулярному весу M_s (формула (8)).

Для гибкоцепных полимеров (M_s мал) большого молекулярного веса ($M/[\eta]$ велико) анизотропия макроформы во много раз превосходит эффект микроформы.

Макромолекула с повышенной жесткостью цепей (M_s велик) и небольшим диаметром цепи образует в растворе гидродинамически протекае-

мый рыхлый клубок, размеры которого значительно превосходят размеры гибкоцепных полимеров в θ -растворителе. Поэтому обычно для них M^2/V мало и эффект их формы мал по сравнению с эффектом микроформы.

Иная ситуация имеет место для молекул привитых сополимеров. Хотя их жесткость велика (M_s велик), в области достаточно больших M макромолекула в целом имеет конформацию непротекаемого клубка с большой средней плотностью за счет большого d . Следовательно, эффект их макроформы должен быть велик, так как M^2/V или $M/[\eta]$ велико.

В теории эффектов формы как макромолекула в целом, так и ее сегмент моделируются эллипсоидами вращения, коэффициенты формы которых (L_2-L_1) и $(L_2+L_1)_s$ одинаково зависят от соотношения их полуосей p или p_s (см. рис. 7, 9 работы [10]).

В гауссовой области внешняя форма гибкой или жесткоцепной (в том числе и имеющей большой поперечный размер d) макромолекулы, по-видимому, остается неизменной. Асимметрия же сегмента (ответственная за анизотропию микроформы) существенно различна для трех рассматриваемых типов макромолекул (гибкоцепная с малым d , жесткоцепная с малым или большим d).

В самом деле, жесткость цепей характеризуется длиной их статистического сегмента или числом мономерных звеньев в нем. Следовательно, для сегмента величина p_s определяется отношением A/d . Для обычных гибкоцепных полимеров оно мало, для жесткоцепных молекул малого диаметра — велико. Отсюда вытекает соответственно малая или большая доля эффекта микроформы в общей величине эффекта формы.

Для жесткоцепных полимеров с большими поперечными размерами, каковыми являются исследуемые привитые сополимеры, отношение A/d невелико, форма статистического сегмента близка к изотропной ($p_s \approx 1$), поэтому эффект микроформы мал.

Выполним, в заключение, количественную оценку асимметрии формы статистического сегмента p_s и всей макромолекулы исследованного привитого сополимера p .

Для определения формы сегмента p_s можно воспользоваться выражением для эффекта микроформы $[\eta]_{fs}$, предложенным в работе [12] и основанным на уравнении (8). Однако необходимо учесть, что статистический сегмент макромолекулы привитого сополимера более адекватно моделируется эллипсоидом вращения, плотность и показатель преломления которого не равны ρ и n_k сухого полимера. Поэтому для вычисления анизотропии микроформы следует применить тот же способ вычисления, который применяется для вычисления анизотропии макроформы: равномерно «размазать» массу сегмента по всему эллипсоидальному телу объема V_s , включающему в себя и иммобилизованный сегментом растворитель. Иными словами, разность поляризумостей сегмента следует вычислять по уравнению (6), подставляя вместо M и V значения M_s и V_s , относящиеся к сегменту. Тогда правая часть уравнения (8) дополняется множителем $M_s/\rho N_A V_s$. V_s можно представить как объем эллипса, большая полуось которого равна $A/2$, а малая полуось — $(A/2)/p_s$.

$$V_s = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{A}{2}\right)^3 / p_s^2 \quad (11)$$

В результате равенство (14) работы [12] преобразуется к виду

$$[\eta]_{fs} = [\eta]_0 \frac{(n_s^2 + 2)(n_s^2 - n_s^2)^2 M_s^2}{240\pi^2 k N_A^2 T n_s^3 p^2 (A/2)^3} [p_s^2 (L_2 - L_1)_s] \quad (12)$$

Подстановка экспериментальных значений в уравнение (12) дает величину $p_s^2 (L_2 - L_1)_s = 4,6$. Откуда $p_s < 1,5$, т. е. длина и толщина сегмента близки.

Этот результат хорошо согласуется с приведенной выше оценкой величины $A/d \approx 1$, полученной на основании исследований гидродинамических параметров и собственной анизотропии макромолекул.

Для оценки формы макромолекул в целом удобно использовать выражение, полученное [13] при рассмотрении ориентации слабым потоком (малое g) гидродинамически непротекаемой эллипсоидальной макромолекулы, имеющей анизотропию макроформы, определяемую уравнением (6)

$$[n] = \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{M}{120\pi\rho^2 RT} \frac{(n_h^2 - n_s^2)^2}{n_s^3} [b_0 f_0(p) (L_2 - L_1)] \quad (6)$$

Здесь $b_0 = (p^2 - 1)/(p^2 + 1)$, а значения функции $f_0(p)$ приведены в таблице 2.1 работы [10].

Вычисление дает $[b_0 f_0(p) (L_2 - L_1)] = 13.2$, что отвечает $p = 1.9$.

Таким образом, внешняя форма макромолекул привитых сополимеров достаточно большого молекулярного веса может быть аппроксимирована эллипсоидом вращения с соотношением осей 1:2, т. е. макромолекула представляет собой гауссов клубок.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 5, 3, 1963.
2. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 6, 400, 1964.
3. В. Н. Цветков, Г. А. Андреева, И. А. Бараповская, В. Е. Эскин, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, J. Polymer Sci., C16, 239, 1967.
4. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., A10, 943, 1968.
5. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, С. Я. Магарик, П. Н. Лавренко, Г. А. Фомин, Высокомолек. соед., A13, 2011, 1971.
6. Г. М. Павлов, С. Я. Магарик, Г. А. Фомин, В. М. Ямщикова, Г. А. Андреева, В. С. Сказка, И. Г. Кириллова, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A15, 1696, 1973.
7. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1934, 1943; 28, 1533, 1945; 29, 71, 1946.
8. С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Ж. физ. химии, 33, 835, 1959.
9. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 127, 840, 1959.
10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
11. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Л. Н. Мухина, Ж. эксп. и теорет. физики, 30, 649, 1956.
12. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 5, 740, 1963.
13. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.