

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАКРОМOLEКУЛ
ПОЛИ-*n*-АЛКИЛАКРИЛАТОВ С ЦЕПНЫМИ
БОКОВЫМИ ГРУППАМИ**

**Л. Н. Андреева, А. А. Горбунов, С. А. Диценко,
Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ,
В. П. Шибаев**

В ряде предыдущих работ [1–3] было показано, что увеличение длины цепных боковых групп в гребнеобразных полимерных молекулах приводит к возрастанию равновесной жесткости как основной цепи макромолекулы, так и ее боковых групп.

Настоящая работа является продолжением этих исследований, проводившихся в последнее время с полизфирами акрилового ряда [3, 4]. Методами седиментационно-диффузационного анализа и вискозиметрии изучены гидродинамические свойства разбавленных растворов полиметилакрилата (ПА-1), полибутилакрилата (ПА-4), полиоктилакрилата (ПА-8) и полиоктадецилакрилата (ПА-18).

Экспериментальная часть

Образцы ПА-1 и ПА-4 получали радикальной полимеризацией в 65%-ном растворе в бензоле в присутствии 0,09% перекиси бензоила при 66–68° в течение 4 дней.

Образцы ПА-8 и ПА-18 получали фотополимеризацией соответствующих мономеров в 50%-ном растворе в хлороформе в присутствии 0,05% перекиси бензоила при комнатной температуре. Все образцы многократно переосаждали из соответствующих растворов и сушили в вакууме до постоянного веса.

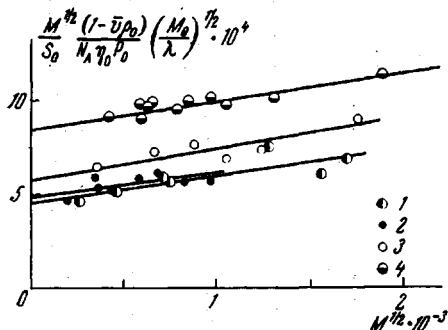


Рис. 1

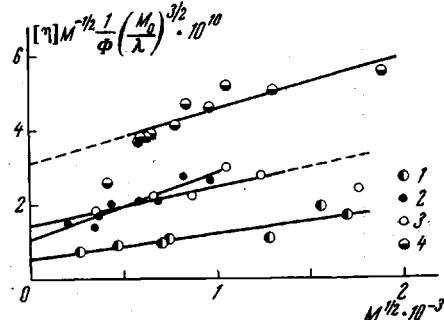


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $\frac{\sqrt{M}}{S_0} \frac{1 - \bar{\nu}P_0}{N_A \eta_0 P_0} \sqrt{\frac{M_0}{\lambda}}$ от \sqrt{M} для фракций ПА-1 (1), ПА-4 (2) в метилэтилкетоне и ПА-8 (3) и ПА-18 (4) в гептане

Рис. 2. Зависимости $\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} \frac{1}{\Phi_0} \left(\frac{M_0}{\lambda}\right)^{3/2}$ от \sqrt{M} для ПА-1 (1) и ПА-4 (2) в метилэтилкетоне, ПА-8 (3) и ПА-18 (4) в гептане

Образцы были расфракционированы методом дробного осаждения метанолом и этанолом из растворов в бензоле (ПА-1, ПА-4), ацетоном из растворов в гептане (ПА-8, ПА-18) на 7, 8, 6 и 11 фракций соответственно.

Гидродинамические свойства растворов этих фракций в метилэтилкетоне (ПА-1, ПА-4) и в гептане (ПА-8, ПА-18) изучали с использованием аппаратуры, применявшейся ранее [3–5]. Молекулярные веса рассчитывали по формуле Сведберга, используя экстраполированные на нулевое разбавление величины константы седимен-

тации S_0 и коэффициента диффузии D_0 и экспериментально определенные значения удельного парциального объема $\bar{v} = 0,789$ (ПА-1); 0,944 (ПА-4); 1,01 (ПА-8) и 1,032 $\text{cm}^3/\text{с}$ (ПА-18).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены измеренные значения характеристической вязкости $[\eta]$, D_0 , S_0 , рассчитанные значения молекулярных весов M_{SD} , а также значения гидродинамического параметра $A_0 = (R\eta_0 S_0 / 1 - \bar{v}\rho_0)([\eta] / M^2)^{1/2}$ фракций исследованных полимеров.

Для всех образцов в исследованных интервалах молекулярных весов экспериментальные точки логарифмических зависимостей $[\eta]$, D_0 и S_0 от M хорошо укладываются на прямые, соответствующие уравнениям вида $[\eta] = K_n M^a$; $D_0 = K_D M^{-b}$; $S_0 = K_S M^{1-b}$ с параметрами K_n , K_D , K_S , a и b , которые приведены в табл. 2.

Таблица 1

Гидродинамические характеристики фракций поли- n -алкилакрилатов

Полимер	Растворитель	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$D_0 \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$A_0 \cdot 10^{10}$
ПА-1	Метилэтилкетон	2,90	3,9	1,00	43	2,96
		2,40	4,2	1,25	45	3,63
		1,65	1,9	1,25	29,5	2,38
		0,55	1,12	2,80	23	3,20
		0,50	0,94	2,80	20,5	3,92
		0,22	0,60	4,85	16	3,30
		0,07	0,27	9,6	9,9	3,40
ПА-4	»	0,94	1,96	2,6	24	4,2
		0,68	1,73	3,1	21	4,3
		0,47	1,10	3,4	15,8	3,6
		0,34	0,94	4,2	14	3,8
		0,19	0,67	6,3	12	4,2
		0,14	0,48	7,3	9,7	3,9
		0,12	0,37	7,0	8,3	3,3
ПА-8	Гептан	0,04	0,23	15,5	6,1	4,3
		3,10	1,88	1,1	43	2,6
		1,50	1,51	1,9	37	2,9
		1,10	1,36	2,4	34	3,6
		0,75	0,86	2,6	25	3,0
		0,43	0,65	3,6	20	3,1
		0,12	0,28	7,6	12	3,2
ПА-18	»	3,59	2,38	1,10	47	2,9
		1,70	1,50	1,75	36	3,1
		1,11	1,21	2,25	30	3,2
		0,93	1,00	2,35	27	3,0
		0,71	0,88	2,80	24	3,1
		0,63	0,74	3,10	24	3,1
		0,42	0,58	3,60	18,4	3,0
		0,39	0,54	3,80	18	3,0
		0,35	0,51	4,30	18,5	3,2
		0,34	0,485	4,00	16,6	2,9
		0,18	0,245	6,10	13,3	2,8

Таблица 2

Гидродинамические и конформационные характеристики поли- n -алкилакрилатов

Полимер	$K_n \cdot 10^2$	$K_D \cdot 10^4$	$K_S \cdot 10^{48}$	a	b	$A_f, \text{\AA}$	$A_\eta, \text{\AA}$
ПА-1	0,80	7,64	12,4	0,72	0,60	21,5	14,4
ПА-4	0,89	4,67	5,0	0,73	0,55	25	22,5
ПА-8	1,02	5,2	6,6	0,67	0,56	34	27
ПА-18	1,02	5,2	6,6	0,67	0,56	72	46

Для оценки невозмущенных размеров макромолекул проводили исключение объемных эффектов методами экстраполяции гидродинамических данных на нулевой молекулярный вес, предложенными в работах [6, 7]. На рис. 1 представлены зависимости величин $M^{1/2} / S_0 \cdot (1 - \bar{v} P_0) / N_A \eta_0 P_0 \cdot \sqrt{M_0} / \lambda$ от \sqrt{M} , где N_A – число Авогадро, $\eta_0 = 0,39 \cdot 10^{-2}$ динсекунда, $P_0 = 5,2$, $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-8}$ см, $M_0 = 86, 128, 184$ и 325 соответственно для ПА-1, ПА-4, ПА-8 и ПА-18. Зависимости $[\eta] / \sqrt{M} \cdot (1 / \Phi_0) (M_0 / \lambda)^{1/2}$ от \sqrt{M} , где $\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{-2}$, изображены на рис. 2. В соответствии с работами [6, 7] экспериментальные данные аппроксимировались прямыми, отсекающими на оси ординат отрезки, величина которых характеризует равновесную жесткость исследуемых макромолекул.

Полученные в результате экстраполяции значения длин статистического сегмента A для ПА-1, ПА-4, ПА-8 и ПА-18 приведены в табл. 2 (индекс f означает, что величина получена из данных по поступательному трению, индекс η – из вискозиметрических данных). Как видно, значения A_f (за исключением ПА-4) значительно больше, чем соответствующие значения A_η . Для ПА-1, ПА-8 и ПА-18 средние значения экспериментально полученных величин $A_0 = 3,1 \cdot 10^{-10}$ (табл. 1) заметно отличаются от теоретического значения этой величины $A_0 = 3,7 \cdot 10^{-10}$ для непротекаемых гауссовых клубков [5], что свидетельствует, очевидно, об отклонении реальных значений параметров Φ и P для данных систем полимер – растворитель от теоретических значений $\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{-2}$, $P_0 = 5,2$, которые были использованы при расчете A_η и A_f . По-видимому, следует более верной считать оценку жесткости молекулярной цепи из данных по поступательному трению, так как параметр P менее чувствителен к протеканию и неидеальности растворителя, чем параметр Φ [5], аналогично тому, как это сделано в работах [3, 4].

На рис. 3 обобщены данные настоящей работы и данные из литературных источников. Видно, что увеличение длины боковых групп в исследованных макромолекулах сопровождается монотонным возрастанием равновесной жесткости основной цепи макромолекул. Причем характер этой зависимости аналогичен для полизэфиров как акриловой, так и метакриловой кислот.

В заключение авторы выражают благодарность В. Н. Цветкову за ценные советы при выполнении и обсуждении данной работы.

Выводы

- Изучены гидродинамические свойства фракций полиметилакрилата (ПА-1) и полибутилакрилата (ПА-4) в метилэтилкетоне, полиоктилакрилата (ПА-8) и полиоктадецилакрилата (ПА-18) в гептане.

- В исследованной области молекулярных весов получены соотношения, связывающие характеристическую вязкость, коэффициенты диффузии и константы седиментации с молекулярным весом.

- Произведенная оценка равновесной жесткости основной цепи макромолекул ПА-1, ПА-4, ПА-8 и ПА-18 показывает, что в ряду полизэфиров акриловой кислоты удлинение боковых групп макромолекул приводит к увеличению равновесной жесткости их основной цепи.

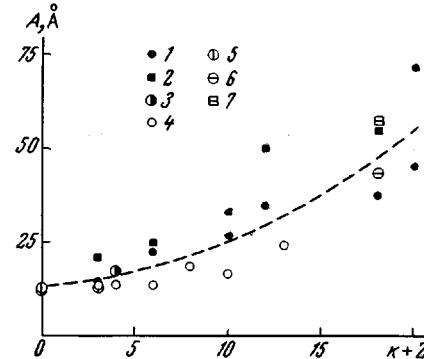


Рис. 3. Зависимость величины статистического сегмента Куна A , \AA , от числа связей в боковой цепи поли- n -алкилакрилатов (1–3) и поли- n -алкилметакрилатов (4–7) по вискозиметрическим данным (1, 3–6) и поступательному трению (2, 7):

1, 2 – по данным настоящей работы и работ [3, 4]; 3, 5 – [9]; 4 – [8]; 6, 7 – [4]

параметр Φ [5], аналогично тому, как это сделано в работах [3, 4].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитрай, Высокомолек. соед., А11, 349, 1969.
2. Е. В. Корнеева, В. Н. Цветков, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А12, 1369, 1970.
3. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., А14, 1737, 1972.
4. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., А13, 2226, 1971.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
6. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
7. J. M. G. Cowie, S. B. Water, Polymer, 6, 197, 1965.
8. S. Chianai, R. Guzzi, J. Polymer Sci., 41, 475, 1959.
9. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, изд-во «Мир», 1971.

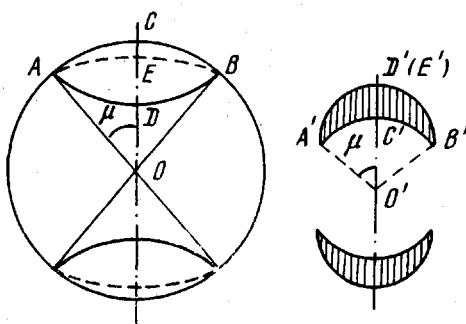
УДК 541.64:539.2:543.422.8

ВЛИЯНИЕ РАЗОРИЕНТАЦИИ ФИБРИЛЛ НА ВИД МАЛОУГЛОВЫХ РЕНТГЕНОГРАММ

Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчев, Ю. В. Бресткин

При недостаточно высокой ориентации волокон или пленок из аморфно-кристаллических полимеров на малоугловых рентгенограммах наблюдается рефлекс в виде дуги. Аналогично тому, как в больших углах длина дуги (азимутальное распределение интенсивности) характеризует ориентацию кристаллитов, так длина малоугловой дуги характеризует ориентацию фибрилл.

В работе Самуэльса [1] для начальных стадий высокотемпературной ориентации полипропиленовых пленок рефлексы изображены в виде эллиптических дуг, а не круговых. Такое изображение, по-видимому, не случайно, хотя в работе [1] оно никак не комментируется. Нам представляется, что образование дуг такой формы с необходимостью определяется одномерным характером дифракции от фибрилл. Действительно, в случае аксиальной симметрии сферическую проекцию осей фибрилл можно представить в виде схемы



Пусть единственный максимум углового распределения проекций осей фибрилл находится в точке C , а ширина распределения характеризуется шаровым сектором AOB с углом раствора μ . Если падающий рентгеновский луч перпендикулярен плоскости чертежа, то фибриллы, оси которых расположены в этой плоскости (проекции осей образуют дугу ACB), дают картину рассеяния в виде дуги окружности $A'C'B'$; радиус этой окружности определяется углом рассеяния ϕ_0 от периодов вдоль оси фибрилл.