

УДК 541.64:532.7

**ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ, ДИФфуЗИЯ
И СЕДИМЕНТАЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ КРИСТАЛЛОПОДОБНЫХ
МОЛЕКУЛ**

*Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, И. Н. Штенникова,
Н. А. Михайлова, А. Е. Полоцкий, А. А. Батурин,
Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Б. Н. Цветков*

Исследована зависимость гидродинамических свойств статистических сополимеров фенолметакрилового эфира цетилоксибензойной кислоты (С-16) с цетилметакрилатом (ЦМА) разного состава от молекулярной массы. Оценка невозмущенных размеров макромолекул дает одинаковые величины статистического сегмента для обоих сополимеров ($A=60 \text{ \AA}$) и свидетельствует о повышенной равновесной жесткости основных цепей по сравнению с обычными гибкоцепными полимерами, что обусловлено наличием длинных боковых взаимодействующих групп. Показано, что различие гидродинамического поведения молекул этих сополимеров в CCl_4 обусловлено различным термодинамическим качеством растворителя для составляющих гомополимеров.

Фенолметакрилового полиэферы алкоксибензойных кислот содержат в боковых цепных радикалах группы, способные к образованию подвижной жидкокристаллической структуры (нематической мезофазы) [1—3]. С целью изучения характера внутримолекулярных взаимодействий, ответственных за существование жидкокристаллического состояния в пределах одной макромолекулы, были выполнены исследования гидродинамических, динамо- и электрооптических свойств растворов статистических сополимеров фенолметакрилового эфира цетилоксибензойной кислоты (С-16) с цетилметакрилатом (ЦМА) в зависимости от состава сополимера [4, 5].

В настоящей работе изучена зависимость конформационных свойств этих сополимеров с химически заданным соотношением компонентов С-16 : ЦМА = 1 : 1 и 7 : 3 от молекулярной массы сополимеров. С этой целью проведены измерения седиментации, диффузии и вязкости растворов ряда фракций данных сополимеров.

Сополимеры С-16 с ЦМА с составом компонентов 1:1 и 7:3* (состав оценивали по отношению загружаемых в реактор мономеров) были расфракционированы методом дробного осаждения ацетоном из их растворов в бензоле. В результате были получены 20 фракций сополимера с соотношением 1:1 (сополимер I) и 7 фракций сополимера с соотношением 7:3 (сополимер II).

Характеристические вязкости $[\eta]$ фракций сополимеров определяли в CCl_4 в капиллярном вискозиметре. Для высокомолекулярных фракций сополимера I, исследованного в более широкой области молекулярных масс, изучена зависимость вязкости от градиента скорости потока (рис. 1). Видно, что значения $[\eta]_{g \rightarrow 0}$ существенно превосходят величины $[\eta]_g$, измеренные при большом ($g > 500 \text{ сек}^{-1}$) градиенте скорости потока.

Исследование поступательной диффузии D в CCl_4 проводили при 25° по методике, описанной в [4]. Концентрация растворов составляла не более 0,07%, а сама концентрационная зависимость $D(c)$ оказалась весьма слабой (рис. 2). На диффузомере систематически проводили также определение составов сополимеров по фракциям

* В среднем на 10 мономерных звеньев ЦМА приходится 11 (сополимер 1:1) и 18 (сополимер 7:3) мономерных звеньев эфира С-16.

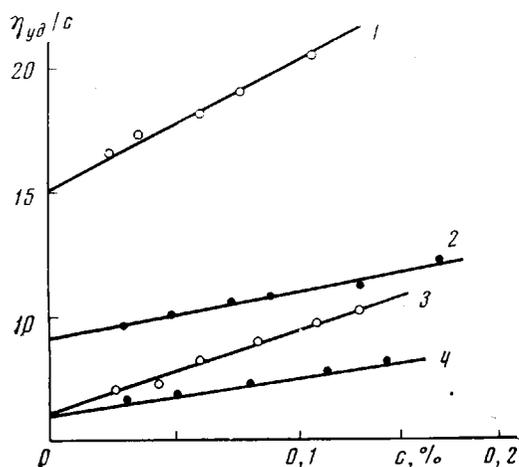


Рис. 1

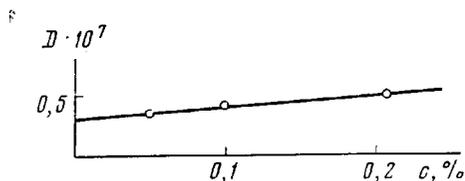


Рис. 2

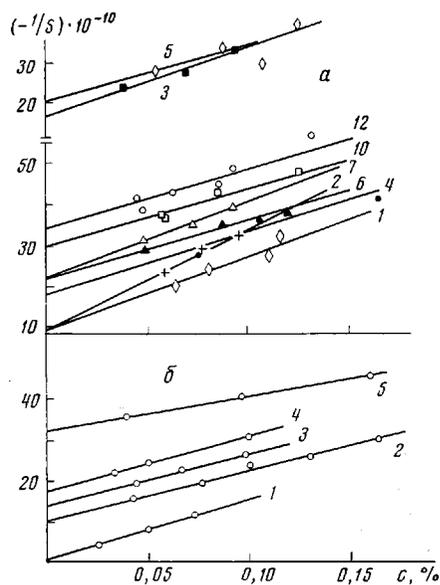


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от концентрации растворов первой (1, 3) и третьей фракции (2, 4) сополимера I при $g=0$ (1, 2) и 880 сек^{-1} (3, 4)

Рис. 2. Концентрационная зависимость диффузии второй фракции сополимера II в CCl_4

Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициентов флотации в фракциях сополимеров I (а) и II (б) в CCl_4 . Цифры у прямых — номера фракций

методом, разработанным в [6]. Инкременты показателя преломления ν в CCl_4 для С-16 = 0,087, ПЦМА — 0,026 [4]. Значения весовой доли С-16 (x_A) в среднем для сополимеров I и II равны $0,60 \pm 0,07$ и $0,75 \pm 0,05$ соответственно.

Седиментацию растворов в CCl_4 при 25° исследовали на ультрацентрифугах Г-110 и Г-120 (Венгрия). Для ряда фракций изучена концентрационная зависимость седиментации S (рис. 3), описываемая уравнением $1/S = (1/S_0)(1 + k_s c)$, где S_0 — константа флотации. Величина концентрационного параметра k_s для фракций исследованных сополимеров значительно больше, чем для гомополимера С-16 [4] в соответствии с тем, что CCl_4 является практически θ -растворителем для полиэфира С-16 [4] и термодинамически «хорошим» для второго компонента данных сополимеров — ПЦМА [7]. Однако зависимость $S(c)$ не исчезает и в случае θ -растворителя (рис. 4, кривая 3).

Молекулярные массы фракций определяли с использованием формулы Сведберга по экспериментальным значениям констант флотации и коэффициентов диффузии при измеренных значениях парциального удельного объема $\bar{v} = 0,959$ в CCl_4 для сополимера I и $\bar{v} = 0,946$ для сополимера II. Значения характеристических вязкостей, констант флотации, коэффициентов диффузии, весовых долей компонента С-16 и рассчитанных величин молекулярных масс представлены по фракциям в табл. 1 и 2.

В широкой области молекулярных масс фракций исследованных сополимеров зависимости $[\eta]$, D и S_0 от молекулярной массы (рис. 5 и 6) в CCl_4 описываются уравнениями

$$[\eta] = K_n M^a; \quad D = K_D M^{-b}, \quad S_0 = K_s \cdot M^{1-b}$$

со значениями $a=0,7$, $b=0,6$, общими для сополимеров I и II, и коэффициентами K_n , K_D , K_s , приведенными в табл. 3. Отличие полученных экспонент от значения 0,5 отражает неидеальность растворов, о чем свидетельствуют большие молекулярные массы исследованных фракций, постоянст-

Таблица 1

Гидродинамические характеристики фракций сополимера II в CCl₄

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, дл/г	$D_0 \cdot 10^7$	$-S_0 \cdot 10^{13}$	α_A	$A_0 \cdot 10^{10}$, Å
1	11,3	4,2	0,38	88	—	4,3
2	5,3	3,3	0,44	48	0,80	3,7
3	3,5	2,4	0,58	41	0,85	3,8
4	2,0	1,83	0,76	31	0,73	3,8
5	1,04	1,19	1,10	23,4	0,76	3,4
6	0,84	0,90	1,40	24	0,74	4,1
7	0,32	0,43	2,40	16	0,65	4,0

Таблица 2

Гидродинамические характеристики фракций сополимера I в CCl₄

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^2$, дл/г	$D_0 \cdot 10^7$	$-S_0 \cdot 10^{13}$	α_A	$A_0 \cdot 10^{10}$, Å	Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^2$, дл/г	$D_0 \cdot 10^7$	$-S_0 \cdot 10^{13}$	α_A	$A_0 \cdot 10^{10}$, Å
1	120	15	0,04	100	0,53	2,3	11	2,7	3,3	0,55	32	0,66	3,7
2	32	8,8	0,15	100	0,52	2,8	12	1,7	1,9	0,72	26	0,62	3,4
3	19	9,2	0,15	59	0,69	2,7	13	1,4	2,0	0,80	23	0,59	3,6
4	14	6,3	0,19	54	0,46	3,1	14	0,8	1,2	1,0	16,4	0,45	3,1
5	12	6,5	0,19	50	0,67	2,5	15	0,6	0,82	1,4	17,6	0,66	3,6
6	10	5,5	0,20	43	0,54	2,2	16	0,57	0,68	1,4	16,4	0,45	3,2
7	9,5	4,2	0,20	40	0,65	3,0	17	0,32	0,54	1,8	12	0,64	3,2
8	5,3	4,6	0,32	36	0,73	2,8	18	0,25	0,43	2,1	11	0,60	3,1
9	5,2	3,8	0,32	35	0,58	3,4	19	0,18	0,44	2,3	8,6	0,60	3,2
10	2,7	2,5	0,56	32	0,70	3,4	20	0,06	0,105	5,5	6,6	0,59	3,2

Таблица 3

Конформационные и гидродинамические характеристики гомополимеров С-16 и ПЦМА и их сополимеров в CCl₄

Образец	A_j , Å	S_j	A_{η} , Å	α_A	dn/dc	\bar{v}	M_0	a	b	$K_{\eta} \cdot 10^3$	$K_D \cdot 10^4$	$K_S \cdot 10^{13}$
Полиэфир С-16	55	22	61	1	0,087	0,868	522	0,50	0,50	3,3	1,62	2,6
Сополимер II	60	24	45	0,75	0,072	0,946	470	0,70	0,60	6,3	25	10
Сополимер I	60	24	45	0,6	0,063	0,959	440	0,70	0,60	7,1	3,6	7,9
ПЦМА	57*	23*	43	0	0,026	1,08*	310	0,78	—	2,4	—	—

* Получено в гептане; в работе [7] для ПЦМА приведены ошибочные значения $A = 44$ Å и $S = 17,5$. При вязкости гептана $\eta_0 = 0,39 \cdot 10^{-2}$ пуаз при 25° экспериментальные данные [7] приводят к $A = 57$ Å и $S = 23$.

во удельной оптической анизотропии по фракциям, которое проявилось при исследовании оптических свойств этих молекул, а также то, что CCl₄ для ПЦМА является «хорошим» растворителем [7]. Значение гидродинамической постоянной A_0 для фракций обоих сополимеров колеблется около значений, характерных для обычных гибких макромолекул: $(A_0)_{CP} = 3,9 \cdot 10^{-10}$ для сополимера II и $3,0 \cdot 10^{-10}$ для сополимера I.

Оценку жесткости основных цепей макромолекул, мерой которой является длина статистического сегмента A или число мономерных звеньев в сегменте s , проводили, используя построение Кови [8] для данных по поступательному трению и процедуру Фиксмана — Штокмайера [9] для вискозиметрических данных (рис. 7). Зависимости $1/D\sqrt{M}$ и $[\eta]/\sqrt{M}$ от \sqrt{P} (P — степень полимеризации) представляют собой кривые, отклоняющие-

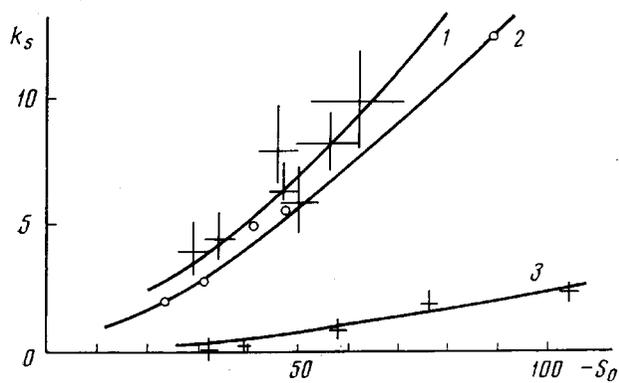


Рис. 4. Изменение концентрационного параметра с ростом S_0 и CCl_4 для сополимеров I (1), II (2) и гомополимера С-16 [2] (3)

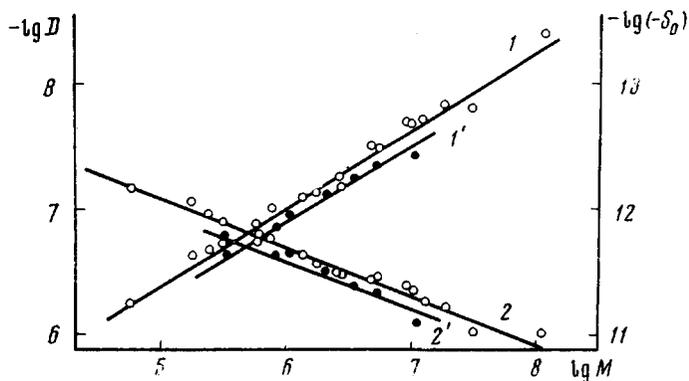


Рис. 5. Зависимость D (1, 1') и $-S_0$ (2, 2') от молекулярной массы фракций сополимеров I (1, 2) и II (1', 2')

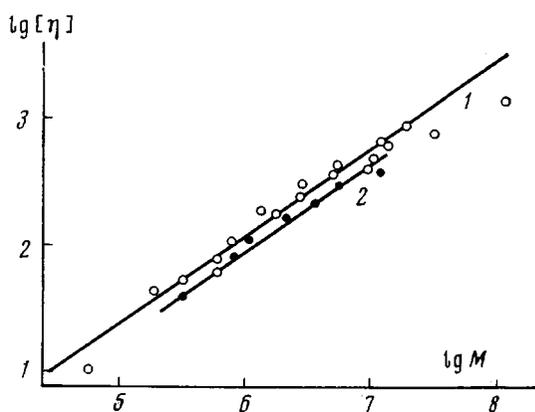


Рис. 6. Зависимость $[\eta]$ от молекулярной массы фракций сополимеров I (1) и II (2)

ся при больших P в сторону оси абсцисс. Такие изгибы наблюдали и ранее [10—12], что объясняется ограниченностью теории объемных эффектов, на которой базируются вышеупомянутые построения, малыми коэффициентами набухания. Поэтому экстраполяцию к нулевой молекулярной массе проводили, используя лишь область небольших молекулярных масс, т. е. область малых коэффициентов набухания. Из отсекаемых отрезков M_0 (табл. 3) получали следующие, совпадающие для обоих сополимеров величины статистического сегмента: $A_s = 60 \pm 5 \text{ \AA}$ — по поступательному трению и $A_n = 45 \pm 10 \text{ \AA}$ — по вязкости.

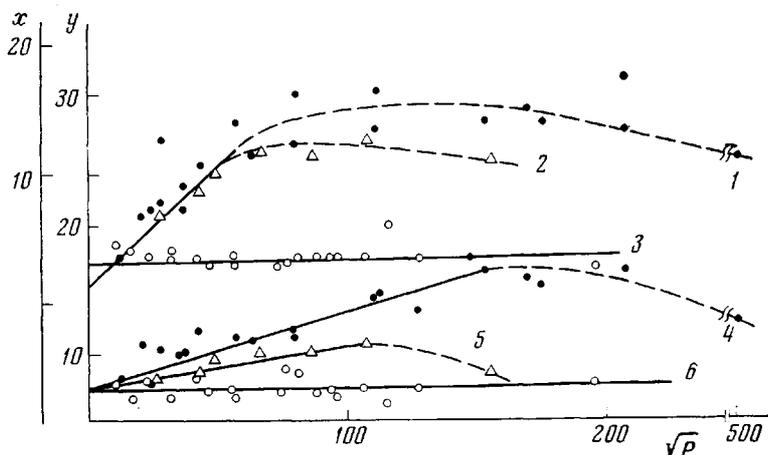


Рис. 7. Зависимость $[\eta] / \sqrt{M} \cdot 10^{10} / \Phi (\lambda / M_0)^{3/2} (x)$ (1, 2) и $10^4 / D \sqrt{M} \cdot (kT / P_0 \eta_0) \sqrt{\frac{M_0}{\lambda}} (y)$ (3—6) от \sqrt{P} для фракций растворов сополимеров I (1, 4), II (2, 5) и раствора полиэфира С-16 [2] (3, 6) в CCl_4 .

Проведенная оценка невозмущенных размеров молекул свидетельствует о повышенной жесткости основных цепей макромолекул исследованных сополимеров по сравнению с обычными гибкоцепными полимерами, обусловленной наличием длинных боковых взаимодействующих групп. Полученные данные свидетельствуют также о том, что величина равновесной гибкости основных цепей макромолекул гомополимеров С-16 и ПЦМА, а также их сополимеров I и II практически одинакова, т. е. различное «разбавление» боковых привесков С-16 привесками ЦМА не приводит к изменению жесткости молекулярных цепей. Различие поведения молекул данных полимеров в растворах в одном и том же растворителе — CCl_4 — обусловлено различным его термодинамическим качеством для компонентов сополимеров, улучшением этого качества и разворачиванием молекул сополимера по мере увеличения доли ЦМА, для которого CCl_4 является «хорошим» растворителем.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 30 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А11, 2528, 1969; А13, 506, 1971; А14, 67, 1972; Europ. Polymer J., 7, 767, 1971.
2. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, Е. В. Корнеева, Б. А. Кренцель, Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Высокомолек. соед., А15, 2158, 1973.

3. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, *Высокомолек. соед.*, **A15**, 2270, 1973.
 4. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Г. И. Охрименко, Н. А. Михайлова, А. А. Батурин, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, *Высокомолек. соед.*, **A15**, 2570, 1973.
 5. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Б. А. Кренцель, Ю. Б. Америк, *Euror. Polymer J.*, **9**, 481, 1973.
 6. В. Н. Цветков, *Ж. экспер. и теорет. физики*, **21**, 701, 1951; С. И. Клеин, В. Н. Цветков, А. Н. Черкасов, *Высокомолек. соед.*, **A9**, 1435, 1967.
 7. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитраи, *Высокомолек. соед.*, **A11**, 349, 1969.
 8. J. M. Cowie, S. Bywater, *Polymer*, **6**, 197, 1965.
 9. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, **C1**, 137, 1963.
 10. K. Kawahara, T. Norisuye, H. Fujita, *J. Chem. Phys.* **49**, 4339, 1968.
 11. В. Н. Цветков, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Д. Харди, К. Нитраи, *Высокомолек. соед.*, **B13**, 426, 1971.
 12. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибасев, В. С. Петрухин, *Высокомолек. соед.*, **A13**, 2226, 1971.
-