

УДК 541.64 : 539.2 : 547.39

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ
ЦЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С БУТИЛ- И ОКТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

***И. Н. Штеникова, Г. Ф. Колбина, Е. В. Корнеева,
М. Ковач, Т. И. Смирнова***

Исследованы конформационные свойства сополимеров цетилметакрилата с бутил- и октилметакрилатом методами вискозиметрии, седиментационно-диффузионного анализа и динамического двойного лучепреломления. Получены соотношения, связывающие характеристическую вязкость $[\eta]$, коэффициент диффузии D , константу седиментации S_0 для всех исследованных полимеров. Из оценки невозмущенных размеров следует вывод о том, что среднестатистические сополимеры цетилметакрилата с бутил- и октилметакрилатами обладают жесткостью, очень близкой к жесткости цепи полицетилметакрилата, т. е. «разбавление» звеньев последнего звеньями октил- и бутилметакрилата не влияет на жесткость основной цепи, в то время как сегментная оптическая анизотропия сополимеров значительно меньше, чем для полиметилметакрилата.

В настоящей работе представлены результаты изучения конформационных свойств макромолекул гребнеобразного строения на основе полице-тилметакрилата [1–5].

Объектами исследования служили сополимеры бутилметакрилата с цетилметакрилатом ПМА-4-16 и октилметакрилата с цетилметакрилатом ПМА-8-16*, которые эффективно применяются в нефтяной промышленности в качестве присадок к смазочным маслам. Это среднестатистические сополимеры состава 1:1. Различия при определении состава по соотношению загружаемых в реактор мономеров и рефрактометрически не превышали 5–10%, что практически лежит в пределах точности эксперимента.

Параллельно для сравнения со свойствами сополимеров исследовали составляющие их гомополимеры: полибутилметакрилат (ПМА-4), полиоктилметакрилат (ПМА-8) и полице-тилметакрилат (ПМА-16).

Образцы исследованных полимеров были изготовлены на кафедре нефтяной технологии Технического университета (Венгрия). Полимеризацию вели в смеси мономера и косметического масла, которые содержались в растворе в одинаковой весовой пропорции. Температура полимеризации 90°; в качестве инициатора использовали перекись бензоила.

Для получения сополимеров использовали смеси мономеров с разной длиной боковых групп в одинаковой пропорции. Полимеризацию проводили в атмосфере азота. Фракции были получены дробным осаждением из 1%-ного раствора в бензоле метиловым спиртом. Для полного удаления косметического масла из образцов фракционирование проводили дважды.

Гидродинамические свойства фракций полимеров изучали методами вискозиметрии и седиментационно-диффузионного анализа, используя аппаратуру, применявшуюся ранее [6]. Молекулярные веса фракций M_{SD} рассчитывали по формуле Сведберга [6] при следующих экспериментально определенных значениях удельного парциального объема: $\bar{v}=0,944$ (ПМА-4), 1,01 (ПМА-8); 1,08 (ПМА-16); 1,004 (ПМА-4-16); 1,025 $\text{см}^3/\text{г}$ (ПМА-8-16).

Двойное лучепреломление в потоке измеряли в бензоле (инкремент показателя преломления полимер – растворитель $dn/dc=0,02 \text{ см}^3/\text{г}$) в трехсантиметровом приборе с внутренним ротором при 21°; ширина зазора — 0,029 см.

В потоке растворы всех исследованных образцов давали отрицательное значение двойного лучепреломления.

* Число соответствует количеству атомов углерода в алкильном радикале мономерного звена.

Таблица 1

Гидродинамические характеристики фракций изученных гомополимеров
и сополимеров

Полимер	Растворитель	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$D_0 \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$A_0 \cdot 10^{10}$	$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \cdot 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$
ПМА-4	Метилэтилкетон	0,148	5,46	11,17	0,51	2,61	-1,0	-5,5
		0,123	5,64	10,08	0,48	3,03		
		0,110	6,07	9,66	0,44	3,04		
		0,084	7,03	8,48	0,36	3,02		
		0,057	8,95	7,35	0,26	3,04		
		0,034	12,32	5,95	0,17	3,05		
ПМА-8	Гептан	2,45	1,63	50,6	0,97	2,84	-2,3	-30,0
		0,83	2,62	27,1	0,69	2,84		
		0,52	3,50	23,2	0,50	2,92		
		0,35	4,33	19,6	0,41	2,96		
		0,21	5,91	15,5	0,32	3,14		
		0,15	7,06	13,5	0,26	3,14		
ПМА-16	»	2,54	1,58	43,0	1,38	3,16	-10,0	-150,0
		0,78	2,78	23,2	0,83	3,57		
		0,71	3,02	22,8	0,70	3,51		
		0,61	3,24	21,2	0,65	3,46		
		0,47	3,98	20,2	0,54	3,75		
		0,22	5,82	13,5	0,28	3,40		
ПМА-4-16	»	0,92	2,67	31,3	0,93	3,31	-5,0	-90,0
		0,70	2,99	26,7	0,81	3,22		
		0,51	3,35	21,7	0,72	3,13		
		0,39	3,92	19,9	0,60	3,18		
		0,34	4,40	18,8	0,53	3,23		
		0,22	5,01	13,9	0,45	3,23		
ПМА-8-16	»	0,45	3,61	19,7	0,58	3,01	-5,5	-90,0
		0,40	3,83	18,9	0,54	2,93		
		0,34	4,11	17,2	0,46	2,90		
		0,23	5,17	14,7	0,34	2,91		
		0,28	4,65	15,8	0,41	2,94		
		0,13	6,99	11,4	0,26	2,97		

Таблица 2

Гидродинамические и конформационные характеристики исследованных полимеров

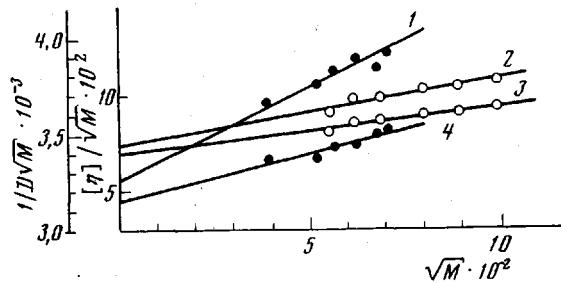
Полимер	$K_\eta \cdot 10^2$	$K_D \cdot 10^4$	$K_s \cdot 10^{16}$	a	$-b$	$A_f, \text{ \AA}$	$A_\eta, \text{ \AA}$
ПМА-4	2,62	8,47	9,3	0,82	0,61	21	14
ПМА-8	2,90	8,50	8,5	0,56	0,59	22	27
ПМА-16	7,48	12,30	9,1	0,71	0,62	41	38
ПМА-4-16	2,28	4,33	5,3	0,60	0,54	40	36
ПМА-8-16	0,54	4,80	4,7	0,71	0,55	40	30

В табл. 1 приведены значения $[\eta]$, экстраполированные на нулевую концентрацию, величины константы седиментации S_0 и коэффициента диффузии D_0 , а также значения гидродинамического параметра $A_0 = D_0 \eta_0 ([\eta] \cdot M)^{1/2} \cdot T^{-1}$ фракций исследуемых полимеров. В последних столбцах табл. 1 представлены значения приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$, которое во всем интервале молекулярных весов не зависит от молекулярного веса, и значения разностей главных поляризуемостей молекулярного сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$, вычисленные с помощью формулы Куна [7].

Для всех образцов в исследованных интервалах молекулярных весов экспериментальные точки логарифмических зависимостей $[\eta]$, D_0 и S_0 от

M_{sp} 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.

Для оценки невозмущенных размеров макромолекул проводили исключение объемных эффектов методами экстраполяции гидродинамических данных на нулевой молекулярный вес, предложенными в работах [8, 9]. На рисунке представлены зависимости величин $1/D\sqrt{M}$ и $[\eta]/\sqrt{M}$ от \sqrt{M} для сополимеров ПМА-4-16 и ПМА-8-16. В соответствии с теорией [8, 9]



Зависимости величин $1/D\sqrt{M}$ (1 и 2) и $[\eta]/\sqrt{M}$ (3 и 4) от \sqrt{M} для фракций ПМА-4-16 (1, 4) и ПМА-8-16 (2, 3)

экспериментальные данные аппроксимировались прямыми, отсекающими на оси ординат отрезки, величина которых характеризует равновесную жесткость исследуемых макромолекул.

Полученные в результате такой экстраполяции значения длин статистического сегмента A для полимеров и сополимеров приведены в табл. 2. Индекс f означает, что величина получена из данных по поступательному трению, а индекс η — из вискозиметрических данных. Для исследованных полимеров 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 [6], что свидетельствует об отклонении реальных значений параметров для данных систем полимер — растворитель от теоретических значений $\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{-23}$, $P_0 = 5,2$, которые были использованы при расчете A_f и A_η . По-видимому, следует более верной считать оценку жесткости цепи из данных по поступательному трению, так как параметр P менее чувствителен к протеканию и неидеальности растворителя, чем параметр Φ [6], аналогично тому, как это сделано в [3, 4, 10].

Наряду с подтверждением вывода о возрастании жесткости полимерной цепи с увеличением длины бокового радикала [1—5, 10] показано, что среднестатистические сополимеры ПМА-4-16 и ПМА-8-16 обладают жесткостью, очень близкой к жесткости цепи ПМА-16, т. е. «разбавление» звеньев ПМА-16 звеньями МА-4 и МА-8 не влияет заметно на жесткость основной цепи, в то время как сегментная оптическая анизотропия сополимеров значительно меньше, чем для ПМА-16 в соответствии с меньшим содержанием более оптически анизотропных звеньев МА-16.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитраи, 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. Л. Н. Андреева, А. А. Горбунов, С. А. Диценко, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., Б15, 209, 1973.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
7. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.
8. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
9. J. H. G. Cowie, S. Yuwater, Polymer, 6, 197, 1965.
10. В. Н. Цветков, Е. В. Корнеева, И. Н. Штеникова, П. Н. Лавренко, Г. Ф. Колбина, Д. Харди, К. Нитраи, Высокомолек. соед., А14, 427, 1972.