ЛИТЕРАТУРА

1. *В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский*, Высокомолек. соед., *Б12*, 643, 1970.
2. Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 1032.
3. *Б. И. Сажин, А. М. Лобанов, М. П. Эйдельнант, С. Н. Койков, О. С. Романовская*, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970, стр. 376.
4. *В. Е. Гуль, Л. Н. Царский, Н. С. Майзель, Л. З. Шенфиль, В. С. Журавлев, Н. Г. Щибря*, Электропроводящие полимерные материалы, «Химия», 1968, стр. 248.
5. *Г. Улиг*, Коррозия металлов, «Металлургия», 1968, стр. 306.
6. *Л. Беллами*, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 592.
7. *А. Эллиот*, Инфракрасные спектры и структура полимеров, «Мир», 1972, стр. 160.

УДК 541.64 : 532.77

О СРАВНИТЕЛЬНОЙ ДИФИЛЬНОСТИ ПОЛИДЕЦИЛ- И ПОЛИЦЕТИЛАКРИЛАТА В РАСТВОРАХ

В. Е. Эскин, А. И. Киппер

К свойствам полимеров гребнеобразного строения проявляется в последнее время большой интерес. Этот класс полимеров включает не только привитые сополимеры, но и их регулярно построенные модели — гомополимеры с цепными боковыми группами [1]. Изучение структуры и свойств макромолекул полимеров последнего типа выявило две основные особенности. Первая состоит в зависимости ряда физических свойств макромолекул (например, их равновесной гибкости) от длины цепной боковой группы. Вторая особенность обусловлена различием химической структуры основного хребта макромолекулы и боковых цепей, что придает таким полимерам в растворе свойство, обычно называемое дифильностью. В узком смысле слова под этим понимают их способность образовывать молекулярные растворы в жидкостях весьма различной природы, по отношению к которым гомополимеры проявляют лишь избирательную растворимость. Таким свойством обладают, в частности, эфиры полиакриловой и полиметакриловой кислот, которые можно рассматривать как модели привитых сополимеров полиметилакрилата (ПА-1) и полиметилметакрилата (ПМА-1) с ПЭ. Действительно, ПЭ нерастворим в спиртах и растворим в нормальных углеводородах, тогда как полиакриловые эфиры (ПА) и полиметакриловые эфиры (ПМА) растворимы в тех и других. Исследование свойств этих растворов позволяет выявить определенную специфику в поведении макромолекул, связанную с различным взаимодействием растворителя с каждым из «компонентов» модельного полимера. В работе [2] обсуждалось несовпадение θ-условий для полидецилакрилата (ПА-10) в нормальных спиртах и в *н*-декане: при θ-температуре, когда $A_2 = 0$, в спиртах $a < 1/2$, в *н*-декане $a > 1/2$ (A_2 — второй вириальный коэффициент раствора, a — показатель степени в соотношении $[\eta] = K_\eta \cdot M^a$ (см. также [1]). Подобная ситуация означает невозможность достижения одновременной компенсации меж- и внутримолекулярных взаимодействий в данной точке ($T = \theta$), тогда как для гомополимеров в однокомпонентных растворителях обычно имеет место совмещение условий $A_2 = 0$ и $a = 1/2$ [3—5]. В качестве предполагаемой причины аномалии свойств ПА-10 в растворе было указано на возможность инвертирования конформации цепных боковых групп ПА-10 при переходе макромолекул из *н*-декана в спирты [2].

Таблица 1

Растворимость и θ-температура для ПА-10 и ПА-16 в нормальных спиртах и углеводородах

Растворитель	Растворимость, θ-точка, °С	
	ПА-10	ПА-16
н-Пропиловый спирт	70,3	н.р.
н-Бутиловый »	19,5	н.р.
н-Амиловый »	−4,8	70
н-Гексиловый »	р	40
н-Гептиловый »	р	24,8
н-Октиловый »	р	Гель
н-Гексан	р	5
н-Октан	р	8
н-Декан	−19,6	10,2

Примечание. р — растворим, н.р.— нерастворим.

Таблица 2

Молекулярная масса и вязкость фракций ПА-16

$M_w \cdot 10^{-3}$	[η], *дл/г*	
	н-декан	*н*-гептиловый спирт
4,55	2,575	0,642
2,94	1,850	0,600
2,08	1,650	0,511
1,18	1,100	0,415
0,23	0,350	0,185

В данной статье сообщены результаты аналогичного изучения свойств растворов полицетилакрилата (ПА-16) и обсуждается вопрос о влиянии длины цепной боковой группы на степень дифильности полимеров акрилового ряда.

ПА-16 был получен методом, описанным в работе [6], и расфракционирован дробным осаждением из 0,6%-ного раствора в гептане ацетоном на 7 фракций.

Молекулярные массы фракций ПА-16 определяли в *н*-гексане (20° С; инкремент $dn/dc = 0{,}115$, для $\lambda = 546$ *нм*) методом двойной экстраполяции данных светорассеяния ($c \to 0$, $\theta \to 0$). Измерения проводили на фотоэлектрическом нефелометре ФПС-2 в интервале углов θ 30—150°. Калибровку прибора производили по бензолу, коэффициент рассеяния которого $I_{546} = 23{,}1 \cdot 10^{-6}$ *см*$^{-1}$ (для вертикально-поляризованного света).

Вязкость растворов измеряли в вискозиметре Оствальда со временем течения *н*-гептилового спирта 62,5 сек. ($T = 24{,}8°$) и *н*-декана 171,8 сек. ($T = 10{,}2°$). Величину [η] находили экстраполяцией $\eta_{уд}/c$ к $c = 0$. θ-точку растворов ПА-16 определяли интерполяцией к $A_2 = 0$ на графике зависимости A_2 от температуры.

Растворимость ПА в нормальных спиртах и углеводородах при удлинении боковой группы полимера ухудшается, что проявляется, в частности, в увеличении θ-температуры (отвечающей $A_2 = 0$) или потере растворимости в удобной для измерений области температур ($\approx$10—70°), как это видно из табл. 1. В связи с этим для измерений [η] ПА-16 были выбраны *н*-декан ($\theta = 10{,}2°$) и *н*-гептиловый спирт ($\theta = 24{,}8°$) (табл. 2). Из стандартных графиков зависимости lg [η] от lg M_w (рисунок, *а*) были определены постоянные K_η и a в соотношениях $[\eta] = f(M_w)$:

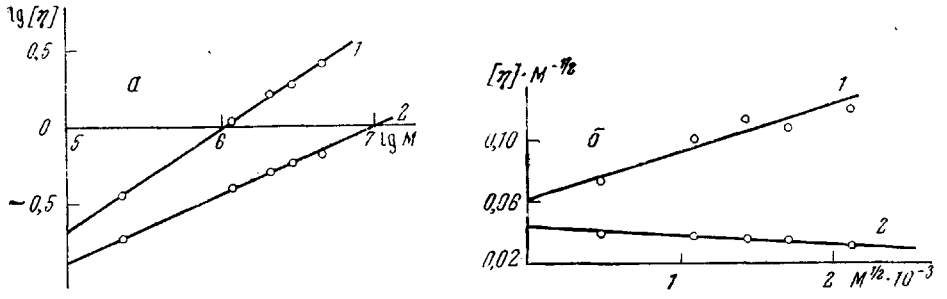
$$[\eta] = 0{,}923 \cdot 10^{-4} M_w^{0{,}67} \text{ (в } н\text{-декане)} \quad (1)$$

$$[\eta] = 7{,}25 \cdot 10^{-4} M_w^{0{,}45} \text{ (в } н\text{-гептиловом спирте)} \quad (2)$$

Далее из графиков $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$ согласно уравнению Стокмайера — Фиксмана [7]

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0{,}51 \cdot \Phi \cdot B \cdot M^{1/2} \qquad (3)$$

по отсекаемой ординате (экстраполяция $M^{1/2} \to 0$) и наклону определяли величины K_θ и B (рисунок, *б*). Здесь $K = \Phi (\overline{h_0^2}/M)^{3/2}$, $\Phi = 2{,}7 \cdot 10^{23}$, $B = \beta/M_A^2$, β — исключенный объем и M_A — молекулярная масса сегмента цепи, $\overline{h_0^2}$ — средний квадрат расстояния между концами макромолекулы, не возмущенной эффектами дальнодействия. Полученные таким образом для ПА-16 значения K_θ и B сопоставлены в табл. 3 с теми же вели-



Зависимость lg [η] от lg M(*а*) и $[\eta] \cdot M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ (*б*) для фракций ПА-16 в *н*-декане (10,2°) (*1*) и *н*-гептиловом спирте (24,8°) (*2*)

чинами для ПА-10 [2]. Заметим, что для полимеров с заметно различной молекулярной массой повторяющегося звена цепи M_0 сопоставление величины K_θ не дает правильного представления об их сравнительной равновесной гибкости. С этой целью следует сопоставлять величины факторов $\sigma = (\overline{h_0^2}/\overline{h_{св}^2})^{1/2}$, где $\overline{h_{св}^2}$ — средний квадрат размеров молекулярного клубка при допущении полной свободы вращения вокруг валентных связей главной цепи. Через величины K_θ и M_0 фактор σ выражается (для полимеров структуры — CH_2 — CHR—) следующим образом:

$$\sigma = (\overline{h_0^2}/\overline{h_{св}^2})^{1/2} = \frac{K_\theta^{1/3} M_0^{1/2}}{3{,}08 \cdot 10^{-8} \Phi^{1/3}} = \frac{1}{2} K_\theta^{1/3} M_0^{1/2}$$

Вычисленные для ПА-16 и ПА-10 значения фактора гибкости цепи σ так же представлены в табл. 3. Сопоставление показывает, что и в *н*-декане и в спирте равновесная гибкость цепи для ПА-16 заметно меньше (фактор σ больше), чем для ПА-10. Кроме того, различие гибкости цепи в двух растворителях также больше у ПА-16.

Аналогично свойствам ПА-10 в *н*-декане и спиртах [2] величины показателей a в соотношениях (1), (2) для ПА-16 указывают, что и для этого полимера при $A_2 = 0$, т. е. при компенсации межмолекулярных взаимо-

Таблица 3

Термодинамические и конформационные характеристики ПА-16 и ПА-10 в *н*-декане и спиртах

Полимер	Растворитель	a	K_θ	$B \cdot 10^{23}$	σ	A, Å	$\beta \cdot 10^{22}$	$(\beta/v\overline{M}_A) \cdot 10^{24}$
ПА-16	*н*-Декан (10,2°)	0,67	0,062	2,3	3,40	42,0	62,7	11,9
	н-Гептиловый спирт (24,8°)	0,45	0,044	−0,4	3,04	35,0	−7,6	−1,8
ПА-10	*н*-Декан (−19,6°)	0,60	0,048	4,6	2,65	27,0	24,1	10,9
	н-Бутиловый спирт (19,5°)	0,41	0,042	−1,0	2,54	24,6	−4,4	−2,2

действий, внутримолекулярные взаимодействия не скомпенсированы, и в отношении эффектов дальнодействия клубки ПА-16 в *н*-декане находятся выше θ-точки ($a > 1/2$), а в *н*-гептиловом спирте — ниже ее ($a < 1/2$). Для того чтобы сравнить степень дифильности ПА-16 и ПА-10, целесообразно сопоставить величину их исключенных объемов β, которая в теории растворов полимеров Флори [3] характеризует взаимодействие полимер — растворитель. Для полимеров, отличающихся гибкостью цепи, следует при этом использовать значения β, отнесенные к статистическому сегменту (который и является независимой кинетической единицей цепи), а не к одному звену, как это делают для полимеров, приблизительно одинаковых по своей равновесной гибкости. Величину статистического сегмента цепи A можно вычислить, зная K_θ, по соотношению

$$A = \overline{h_0^2}/L = \overline{h_0^2}M_0/M\lambda = \frac{K_\theta^{2/3} \cdot M_0}{\Phi^{2/3}\lambda},$$

где L — полная гидродинамическая длина цепи, а $\lambda = 2{,}5$ Å — протяженность одного звена в направлении *транс*-цепи. Поэтому значение

$$M_A = sM_0 = M_0\frac{A}{\lambda} = \frac{K_\theta^{2/3} \cdot M_0^2}{\Phi^{2/3}\lambda^2},$$

где s — среднее число звеньев в одном сегменте.

Величины A и $\beta = BM_A^2$ также представлены в табл. 3. Значения β для ПА-16 превосходят (по абсолютной величине) β для ПА-10. Правильнее, однако, сравнивать не исключенные объемы β для двух полимеров, а их отношения $\beta/\bar{v}M_A$ к собственному объему сегмента $\bar{v}M_A$ ($\bar{v}$ — парциальный удельный объем полимера в растворе), поскольку величины сегментов ПА-16 и ПА-10 различны. Отношения $\beta/\bar{v}M_A$ для ПА-16 и ПА-10 в *н*-декане и в спирте соответственно оказываются очень близкими (табл. 3*). Отсюда можно было бы заключить, что проявления дифильных свойств ПА-16 и ПА-10 в данной паре растворителей (декан — спирт) приблизительно одинаково выражены. Для окончательного суждения следует принять во внимание, что растворимость ПА в спиртах улучшается при удлинении алифатической цепочки спирта (в противоположность растворимости в нормальных алканах (табл. 1)). Измерения для ПА-16 в *н*-бутиловом спирте провести не удается, в силу чего сопоставление дифильности ПА-16 и ПА-10 возможно лишь в не вполне эквивалентных парах растворителей. Тем не менее, несмотря на то что растворяющая способность *н*-гептилового спирта по отношению к ПА-10 и ПА-16 выше, чем *н*-бутилового, проявление дифильности ПА-10 и ПА-16 в соответствующей паре *н*-декан — спирт (по величине $\beta/\bar{v}M_A$) оказалось одинаковым**. Указанное обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что удлинение цепной боковой группы в ПА усиливает проявление дифильности их свойств в растворах (по крайней мере при переходе от ПА-10 к ПА-16). Заметим также, что существенное повышение жесткости цепи ПА-16 в *н*-декане сравнительно с *н*-гептиловым спиртом согласуется с предположением о конформационной инверсии боковых групп ПА в декане и спиртах, ибо преимущественное расположение боковых цепей ПА-16 внутри клубков [2] должно повлиять на равновесную гибкость цепи в большей степени, чем в случае ПА-10.

Авторы выражают благодарность Н. А. Платэ и В. П. Шибаеву, любезно предоставившим нам образец полицетилакрилата.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 XII 1975

* В качестве $\bar{v}$ использовали величины, измеренные в толуоле: 0,97 для ПА-10 и 1,01 для ПА-16, поскольку $\bar{v}$ в разных растворителях отличаются не более, чем на несколько процентов.

** Различие температуры измерений в *н*-декане менее существенно, ибо, как показали измерения в толуоле [2], температура весьма мало влияет на гибкость цепей ПА.

ЛИТЕРАТУРА

1. *N. A. Plate, V. P. Shibaev*, Macromolec. Rev., *8*, 117, 1974.
2. *В. Е. Эскин, А. И. Киппер*, Высокомолек. соед., *А16*, 1862, 1974.
3. *P. J. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
4. *В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель*, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
5. *В. Е. Эскин*, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973, гл. 4.
6. *В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин*, Высокомолек. соед., *А10*, 216, 1968.
7. *W. H. Stockmayer, M. Fixman*, J. Polymer Sci., *C* 1, 151, 1963.

УДК 541.64 : 537.311

О ВЛИЯНИИ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Э. Г. Ильина, Л. С. Корецкая, В. Ф. Степанов

В работе [1] было высказано предположение о природе аномальной зависимости электропроводности полимерных мембран, контактирующих с раствором электролита (при условии наложения постоянного электрического поля). Эта аномалия выражается в периодическом возникновении «выбросов» на кривой зависимости тока, текущего через образец, от времени. Предположено, что появление «выбросов» связано с наличием в пленке сквозных микродефектов.

В настоящей работе излагаются результаты исследования влияния микродефектов (микротрещин) на электропроводность полимерных мембран в процессе диффузии жидкой среды.

Исследовали пленки толщиной 180—200 *мкм* из ПЭ высокой плотности, полученные из расплава в герметично закрытом термостате, снабженном специальным прижимным устройством, обеспечивающим заданную толщину опытных образцов. Пленки формовали при 260° с последующим охлаждением со скоростью 2—3 *град/мин*. Условия получения пленок обеспечивали формирование структурнооднородных образцов.

Эксперименты по регистрации тока, текущего через пленку, проводили согласно методике [1] в 0,1 н.растворе HCl. Напряжение на электродах поддерживалось постоянным и составляло 100 *в*. Выбор величины напряжения основывался на том, что вероятность появления «выбросов» тока (через пленки указанной толщины) в этом случае была близка к единице.

Известно [2], что облучение полимера УФ-светом сопровождается одновременно протекающими процессами окисления, сшивания и деструкции макромолекул, которые приводят к появлению суб- и микротрещин, т. е. изменяется дефектность полимера. С этой целью пленки облучали в установке ОН-7 (лампа ПРК-2, 30°, расстояние от источника излучения до образца 30 *см*). Для получения дополнительных данных некоторые эксперименты проводили на пленках, облученных при 80°. Через временные интервалы, равные 1 часу, производили замеры тока. Дефектность пленок контролировали оптическим методом в микроскопе МИН-8 при увеличениях 70—350.

В процессе проведения экспериментов было выяснено, что электропроводность необлученных пленок, обусловленная активированной диффузией ионов электролита в мембрану, минимальна, и ток через полимер приборами не регистрируется в течение длительного времени. Оптические наблюдения при вышеуказанных увеличениях показали отсутствие микродефектов в образцах. Облучение пленок в течение времени, равного 14—16 час., не приводит к увеличению электропроводности полимера; величина тока, текущего через пленку, по-прежнему остается вне пределов чувствительности приборов. Очевидно, при начальных дозах облуче-