

УДК 541.64:539.199

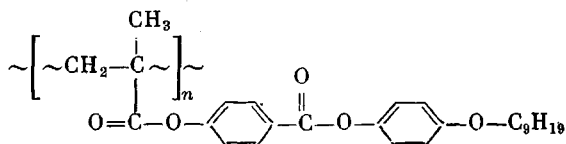
**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
МОЛЕКУЛ ПОЛИ-*n*-МЕТАКРИЛОИЛОКСИБЕНЗОАТА
n-*n*-НОНИЛОКСИФЕНОЛА**

*Бушин С. В., Корнеева Е. В., Константинов И. И.,
Америк Ю. Б., Диденко С. А., Штенникова И. Н.,
Цветков В. Н.*

Для вновь синтезированного полимера — поли-*n*-метакрилоилоксибензоата поли-*n*-нонилоксифенола — изучены на фракциях в интервале молекулярных масс $(1,19-17) \cdot 10^5$ кг/кмоль характеристическая вязкость, поступательная диффузия и скоростная седиментация. Отмечается расхождение длин сегментов Куна, полученных из данных измерений поступательного трения и вискозиметрии с привлечением современных гидродинамических теорий червеобразной (персистентной) модели. Оно непосредственно связано с расхождением экспериментальных определяемого и теоретического значений гидродинамической постоянной A_0 .

Изучение разбавленных растворов гребнеобразных полимеров с анизотропным строением и различной длиной боковых групп позволило установить специфические конформационные и гидродинамические свойства их молекул [1, 2]. Установлено, что увеличение длины бокового радикала сопровождается некоторым увеличением жесткости основной цепи. При этом, однако, сохраняются специфические свойства гибкоцепных молекул.

В продолжение этих исследований изучены конформационные свойства и равновесная жесткость молекул поли-*n*-метакрилоилоксибензоата *n*-*n*-нонилоксифенола (ПМ-9) методами седиментации, диффузии и вискозиметрии разбавленных растворов. Химическое строение молекул полимера ПМ-9 выражается формулой



Мономер ПМ-9 был получен сплавлением хлорангирида *n*-метакрилоилоксибензойной кислоты с *n*-*n*-нонилоксифенолом в токе аргона при 353 К. Продукт реакции растворяли в бензоле и очищали хроматографированием на Al_2O_3 с последующей перекристаллизацией в циклогексане. Выход мономера составил 67%, температура плавления 347 К, температура кристаллизации 340 К. По данным элементного анализа содержание С равно 73,7%, Н — 7,80%; согласно расчету, по структурной формуле содержание С составляет 73,5%, Н — 7,80%. Полимер ПМ-9 получали радикальной полимеризацией в ампуле в растворе бензола иницированием перекисью бензоила. Концентрация мономера составляла 0,5 моль/л, инициатора — $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Полимер дважды осаждали из бензольного раствора метанолом и сушили в вакууме при 313 К. За 4 ч полимеризации выход полимера составил 80%.

Полученный таким образом полимер ПМ-9 расфракционирован методом дробного осаждения из растворов в бензоле ацетоном на семь фракций. Изучение гидродинамических свойств фракций ПМ-9 проводили в тетрахлорметане ($\eta_0 = 0,97 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $\rho_0 = 1,595 \cdot 10^3$ кг/м³). Характеристические вязкости измеряли стандартным методом в капиллярном вискозиметре Оствальда (время течения растворителя 52,4 с) при 294 К. Экспериментальные графики зависимостей η_{sp}/c от с фракций ПМ-9 представлены на рис. 1, характеристические вязкости фракций — во 2-м столбце таблицы.

Измерения коэффициентов поступательной диффузии выполнили на поляризационном диффузомере [3] в 3-см кювете при температуре 297 К. Продолжительность

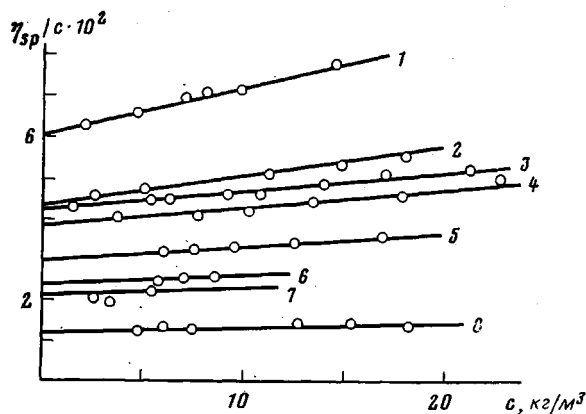


Рис. 1. Зависимости η_{sp}/c от c для фракций полимера ПМ-9 в тетрахлоформе. Здесь и на рис. 2 и 3 цифры у прямых – номера фракций

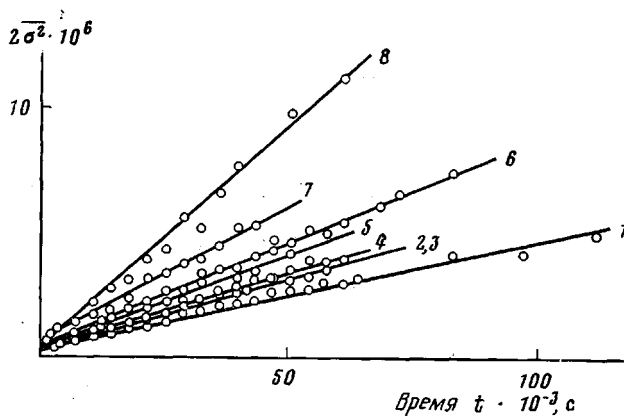


Рис. 2. Зависимости $2\sigma^2$ от времени диффузии для растворов фракций полимера ПМ-9 в тетрахлоформе

диффузионных опытов составляла от 20 до 40 ч. Обработку диффузионных интерферограмм выполняли методом максимальных ординат и площадей. Зависимости дисперсии распределения диффузионных кривых $2\sigma^2$ от времени t представлены на рис. 2. По наклонам прямых найдены величины D в соответствии с равенством $\sigma^2 = 2Dt$. Значения D , определенные при концентрации $c \approx 0,07 \cdot 10^4$ кг/м³, могут быть приняты близкими к их значениям при $c \rightarrow 0$. Инкремент показателя преломления, измеренный по площадям под диффузионными кривыми, равен $(\Delta n/\Delta c)_{cp} = (0,096 \pm 0,011) \cdot 10^{-3}$.

В связи с тем что плотность ПМ-9 $\rho = 1,15 \cdot 10^3$ кг/м³ меньше плотности используемого растворителя ($\rho_0 = 1,595 \cdot 10^3$ кг/м³), наблюдалась флотация молекул ПМ-9 в центробежном поле ультрацентрифуги. Измерения коэффициента флотации фракций ПМ-9 выполнены на аналитической ультрацентрифуге фирмы «МОН» (Венгрия), модель 3170/В, оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [4], при концентрации полимера $c = 0,1 \cdot 10^4$ кг/м³. Опыты проводили в односекторной кювете с металлическим вкладышем. Угловая скорость вращения ротора $\omega = 4,19$.

Гидродинамические характеристики молекул ПМ-9 в тетрахлоформе

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	$D \cdot 10^{11}, \text{ м}^2/\text{с}$	$S \cdot 10^{13}, \text{ с}$	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$A_0 \cdot 10^{17}, \text{ Дж/К} \cdot \text{кмоль}^{-1/2}$
1	0,60	1,00	26,0	17,0	3,32
2	0,43	1,40	20,0	9,13	3,34
3	0,42	1,40	18,7	8,52	3,24
4	0,38	1,54	20,4	8,35	3,43
5	0,25	2,00	14,5	4,63	3,08
6	0,30	2,10	11,8	3,58	3,23
7	0,21	2,75	10,0	1,75	2,98
8	0,12	4,50	8,4	1,19	3,59

$3,28 \pm 0,14$

$\cdot 10^3$ рад/с. Продолжительность седиментационных опытов варьировалась от 40 до 70 мин в зависимости от скорости флотации. На рис. 3 отложены зависимости $\ln x$ (x — координата максимума седиментационной кривой) от времени t . Коэффициенты флотации S рассчитаны по наклону прямых рис. 3 в соответствии с формулой $S = -\omega^{-2} d \ln x / dt$. ММ фракций ПМ-9 определены на основании данных измерений D и S по формуле Сведберга

$$M_{SD} = \frac{RT}{\bar{v}\rho - 1} \frac{S}{D}$$

Для фактора плавучести используется величина $(1 - \bar{v}\rho) = -0,385$; парциальный удельный объем полимера \bar{v} взят из работы [5]; T — абсолютная температура, равная 297 К. Результаты измерений D , S и величины M_{SD} представлены в таблице (см. 3-й, 4-й и 5-й столбцы).

В таблице приведены также величины гидродинамической постоянной $A_0 = \eta_0 D (M[\eta]/100)^{1/2} T^{-1}$, рассчитанные по данным измерений $[\eta]$, D и M_{SD} (см. 6-й столбец).

Зависимости характеристических вязкостей $[\eta]$ коэффициентов поступательной диффузии D и коэффициентов флотации фракций ПМ-9 от M представлены на рис. 4.

Они выражаются уравнениями

$$[\eta] = k_\eta M^a = 4,46 \cdot 10^{-5} M^{0,5} \quad (1)$$

$$D = k_D M^{-b} = 1,33 \cdot 10^{-8} M^{-0,5} \quad (2)$$

$$S = k_S M^c = 2,10 \cdot 10^{-15} M^{0,5} \quad (3)$$

Характер зависимостей (1) — (3) согласуется с постоянством по фракциям экспериментальных значений гидродинамической постоянной A_0 . Среднее экспериментальное значение A_0 совпадает с результатом расчета по формуле

$$A_0 = \frac{0,0215 \eta_0 k_D k_\eta^{1/2}}{T} = 3,32 \cdot 10^{-17} \text{ Дж/К} \cdot \text{кмоль}^{-1/2}$$

Величины показателей степени уравнений (1) — (3) $a = b = c = 0,5$ указывают на непротекаемость молекул полимера и практическое отсутствие объемных эффектов в изученной области ММ. Это позволяет найти длину статистического сегмента Куна цепей макромолекул по величинам предэкспоненциальных множителей уравнений (1) — (3) как из данных измерений поступательной диффузии или флотации молекул

$$k_D = \frac{RT}{\bar{v}\rho - 1} k_S = \frac{kT}{P_0 \eta_0} \left(\frac{M_0}{A\lambda} \right)^{1/2} = 1,33 \cdot 10^{-8} \quad (4)$$

так и из вискозиметрических данных

$$k_\eta = \Phi_0 \left(\frac{A\lambda}{M_0} \right)^{1/2} = 4,46 \cdot 10^{-5} \quad (5)$$

В уравнениях (4) и (5) используются следующие обозначения: Φ_0 — постоянная Флори, P_0 — гидродинамическая постоянная поступательного трения, k — постоянная Больцмана, M_0 — масса мономерной единицы молекулы полимера, λ — длина проекции мономерного звена на направление основной цепи.

Из соотношения (4) находим $A_0 = 63 \cdot 10^{-10}$ м ($S = 25$), используя значения $P_0 = 5,11$, $\eta_0 = 0,97 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $M_L = M_0/\lambda = 170 \cdot 10^{10}$ м $^{-1}$.

По вискозиметрическим данным (уравнение (5)) исходя из теоретического значения постоянной Флори $\Phi_0 = 2,86 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ [6], получим

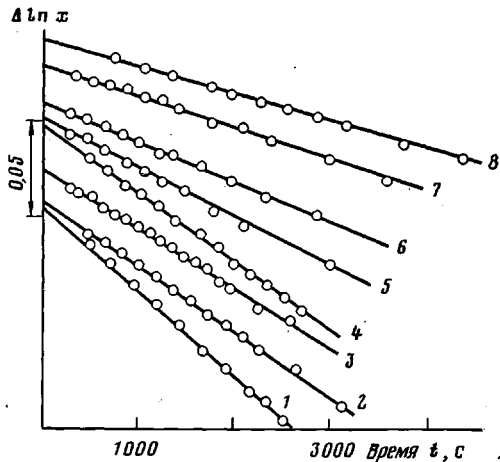


Рис. 3. Зависимости $\Delta \ln x$ от времени седиментации t для растворов фракций ПМ-9 в тетрагидрометане

длину сегмента Куна $A_n=49 \cdot 10^{-10}$ м меньшую, чем длина, найденная из анализа данных по поступательному трению молекул.

Такое расхождение в величинах жесткости A_f и A_n неоднократно отмечалось ранее, в частности, и для гребнеобразных молекул [7, 8]. Отличие A_f от A_n непосредственно связано с тем фактом, что найденное экспериментально значение параметра $A_0 \approx 3,3 \cdot 10^{-17}$ Дж/К·кмоль^{1/2} меньше теоретической величины $A_0 = kP_0^{-1} \Phi_0^{1/2} / 100^{1/2} = 3,7 \cdot 10^{-17}$ Дж/К·кмоль^{1/2}, соответствующего значениям $P_0 = 5,11$ и $\Phi_0 = 2,86 \cdot 10^{23}$ 23 моль⁻¹.

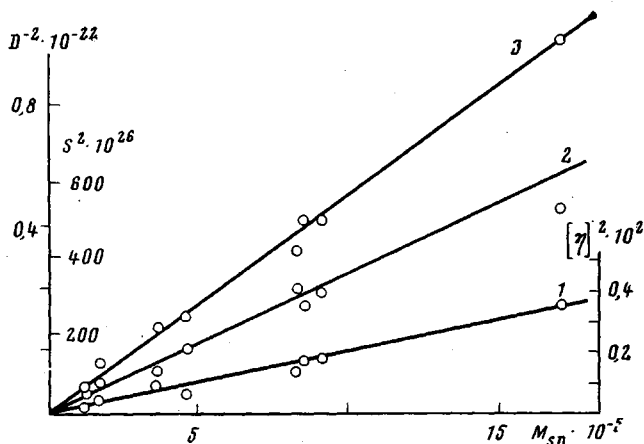


Рис. 4. Зависимости D^{-2} (1), S^2 (2), $[\eta]^2$ (3) от ММ фракций полимера ПМ-9 в тетрахлорметане

В различных теориях, учитывающих гидродинамическое взаимодействие в цепных молекулах, были получены лишь два значения P_0 5,11 [9] и 5,2 [10], тогда как величины Φ_0 значительно варьировались в разных теориях в зависимости от способов усреднения статистических величин [6, 9, 10, 11].

Данные по экспериментальному определению P_0 практически отсутствуют, а имеющиеся экспериментальные значения Φ_0 значительно различаются у разных авторов и обычно ниже теоретической величины Φ_0 [12].

Учитывая сказанное, можно прийти к выводу, что внутренняя противоречивость теорий поступательного и вращательного трения (вязкости) цепных молекул связана с переоценкой в них параметра Φ_0 и, возможно, недооценкой параметра P_0 .

Наблюдаемая равновесная жесткость цепей молекул ПМ-9, превышающая в 3–4 раза жесткость молекул обычных гибких полимеров, является характерным свойством «гребнеобразных» полимеров [13]. Она может служить в свою очередь подтверждением предполагаемого «гребнеобразного» строения молекул исследуемого полимера.

Условие непротекаемости макромолекул, выражаемое формулой

$$\ln(A/d) = 1,056$$

согласно гидродинамическим теориям червеобразной модели без объемных эффектов [14], позволяет оценить величину гидродинамического поперечника молекулы d . Значение $d = 22 \cdot 10^{-10}$ м, соответствующее величине $A_f = 63 \cdot 10^{-10}$ м ($A/d = 2,87$), находится в разумном согласии со строением и геометрической длиной боковых цепей молекул ПМ-9.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 2, с. 506.
2. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Колбина Г. Ф., Корнеева Е. В., Кренцель Б. А., Америк Ю. Б., Константинов И. И. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2158.
3. Цветков В. Н. Ж. эксперим. и теор. физ., 1951, т. 21, № 6, с. 701.

4. Цветков В. Н. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 10, с. 1575.
5. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Колбина Г. Ф., Константинов И. И., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 11, с. 2528.
6. Auer P. L., Gardner C. S. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, № 8, p. 1546.
7. Андреева Л. Н., Горбунов А. А., Диденко С. А., Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Платэ Н. А., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 3, с. 209.
8. Цветков В. Н., Захарова Э. Н., Фомин Г. А., Лавренко П. Н. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 1956.
9. Kirkwood J. G., Riseman J. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, № 6, p. 565.
10. Kurata M., Yamakawa H. J. Chem. Phys., 1953, v. 29, № 2, p. 311.
11. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. N. Y.: Harper and Row Publishers., 1971.
12. Miyaki Y., Einaga Y., Fujita H., Fukuda M. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 588.
13. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, вып. 9, с. 1674.
14. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407; 1974, v. 7, № 1, p. 128.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2.III.1981

**HYDRODYNAMIC AND CONFORMATIONAL PROPERTIES
OF MOLECULES OF POLY-*p*-METHACRYLOYL OXYBENZOIC ESTER
OF *p*-*n*-NONYLOXYPHENOL**

*Bushin S. V., Korneeva Ye. V., Konstantinov I. I.,
Amerik Yu. B., Didenko S. A., Shtennikova I. N., Tsvetkov V. N.*

S u m m a r y

Poly-*p*-methacryloyl oxybenzoate of poly-*n*-nonyloxyphenol has been for the first time synthesized. The intrinsic viscosity, translational diffusion and speed sedimentation were studied for the fractions with molecular masses in the $(1.19-17) \cdot 10^5$ kg/kmol range. The discrepancy in lengths of Kuhn segment obtained from the data of measurements of translational friction and viscometry using the modern hydrodynamic theories of worm-like (persistent) model is mentioned. This is related immediately with the discrepancy between experimental and theoretical values of the hydrodynamic constant A_0 .