

УДК 541.64:535.2:532.13

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ДЕНДРОНАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ¹

© 2002 г. С. В. Бушин*, Н. В. Гирбасова**, Е. В. Беляева*,
М. А. Безрукова*, Л. Н. Андреева*, А. Ю. Билибин**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Научно-исследовательский институт химии
при Санкт-Петербургском государственном университете
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26

Поступила в редакцию 23.07.2001 г.

Принята в печать 10.12.2001 г.

Методами молекулярной гидродинамики (скоростная седиментация, диффузия и вискозиметрия) и оптики (двойное лучепреломление в потоке) изучены два полимера с дендронами первой и второй генерации в качестве боковых заместителей на линейной акриловой цепи. Интерпретация гидродинамических данных проведена с учетом объемных эффектов. Сопоставлены отношения гидродинамических объемов молекул к их собственным объемам для обоих полимеров и обычных гребнеобразных полимеров. Показано, что конформационные и оптические свойства слабо меняются при переходе от первого полимера ко второму. Длина статистического сегмента Куна увеличивается от 32×10^{-8} см до 44×10^{-8} см. Разности поляризуемостей мономерного звена $a_{||} - a_{\perp}$ практически совпадают: $a_{||} - a_{\perp} = -1.5 \times 10^{-25}$ и -1.4×10^{-25} см³ для первого и второго полимеров соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования конформационных свойств и размеров молекул регулярных разветвленных полимеров с линейной цепью в качестве основы и боковыми цепями, примыкающими к ней, имеют давнюю традицию. Так, полимеры гребнеобразной структуры, широко представленные в литературе [1], являются хорошо известным примером регулярных разветвленных полимеров. Важная роль в их конформационных исследованиях принадлежит методам молекулярной гидродинамики и оптики [1].

В последние годы внимание исследователей привлекают линейные дендримеры. В этих полимерах с контролируемой молекулярной архитектурой боковых разветвленных групп ветви исходят не из центрального ядра, как в высоко симметричных упорядоченных дендримерах [2, 3], а из точек, расположенных вдоль основной полимерной цепи. Дендримеры имеют широкие возможности модификации состава и структуры молекул.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33199) и Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект АО 147).

E-mail: bushin@imc.macro.ru (Бушин Станислав Васильевич).

В работах, посвященных молекулярным исследованиям дендримеров, представлен широкий спектр моделей от разветвленных структур до статистически свернутого гауссова клубка и сплошных частиц. Исследования конформационных свойств молекул линейных дендримеров (называемых в литературе worm-like, rod-like, linear, cylindrical дендримерами или dendronized полимерами) малочисленны. Отметим некоторые из последних работ, относящиеся к области молекулярных исследований линейных дендримеров.

При анализе конформационных свойств ПС, несущего Frechet-дендроны первой, второй или третьей генерации в качестве боковых заместителей, не наблюдалось отчетливо выраженного увеличения равновесной жесткости основной цепи в случае Frechet-дендронов второй генерации [4]. Однако для ПС, модифицированного дендронами третьей генерации [5], радиус инерции молекулы $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ был в 1.5 раза больше, чем для чистого ПС той же степени полимеризации.

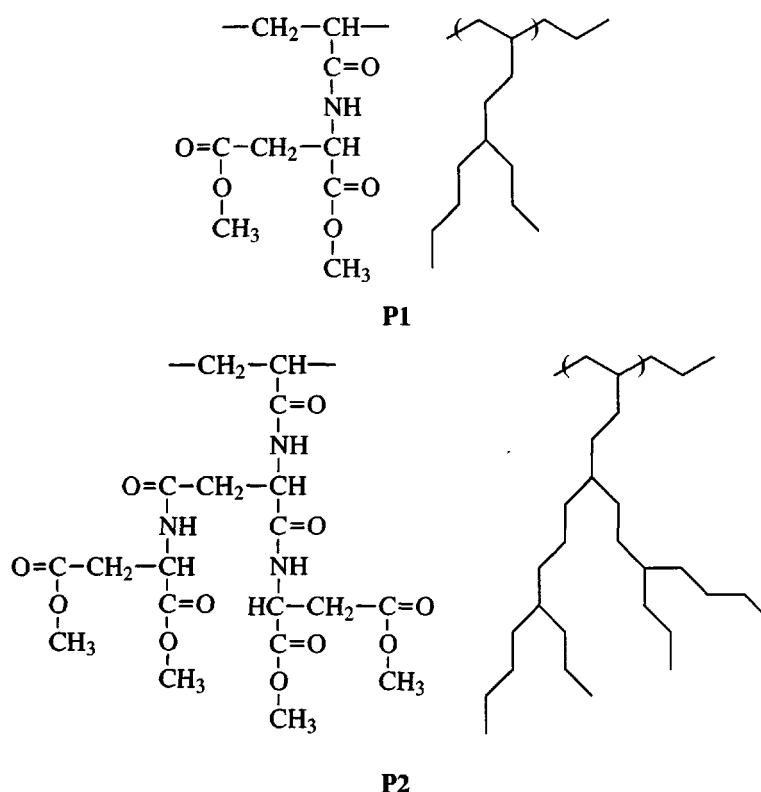
Конформационные свойства wormlike дендримеров с линейной полисилоксановой основной цепью и боковыми карбосилановыми дендронами исследованы методом малоуглового нейтронного рассеяния в растворе в недавней работе [6].

Оценивая жесткость полисилоксановой основы дендримера методом Бенуа–Доти для модели персистентной цепи, авторы делают заключение об увеличении персистентной длины основы с ростом генерации дендримеров в боковых цепях.

Из работ Percsek и сотр. [7, 8], выполненных методом электронной микроскопии, следует, что при высокой генерации боковых дендронов связи

основной цепи (полиметакрилат или ПС) образуют, вероятно, разупорядоченную спиралеобразную конформацию.

В настоящей работе исследуются гидродинамические, оптические, и конформационные свойства акриловых полимеров с дендронами в боковых цепях:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дендронизированные мономеры синтезировали взаимодействием акрилоилхлорида с гидрохлоридами диметиласпаргината и тетраметил-(N,N'-аспартоил)-бис-аспаргината (полученного с применением *трет*-бутилоксикарбонильной защитной группы и дициклогексилкарбодимида в качестве активирующего агента) в присутствии триэтиламина. Радикальную полимеризацию осуществляли в ДМСО при 60°C, применяя ДАК в качестве инициатора.

Молекулярно-гидродинамические характеристики (характеристическая вязкость $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D и седimentации s) определяли в диоксане при 21° ($[\eta]$) и 24°C (D и s). Характеристические вязкости (табл. 1) измеряли по стандартной методике, ис-

пользуя капиллярный вискозиметр Оствальда. Для двух образцов P1 и P2 ($M = (19.8 \text{ и } 17.9) \times 10^4$ соответственно) величины $[\eta]$ также измерены при 53°C. Коэффициенты поступательной диффузии D определены на поляризационном диффузометре [9] в растворах концентрации c , не превышающей $(0.1\text{--}0.2) \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$. Использовали кювету с тефлоновым вкладышем [1] длиной 3 см по ходу луча.

Обработку диффузионных кривых проводили методом площадей и максимальных ординат. Коэффициенты D рассчитывали из зависимости дисперсии концентрационной границы от времени. Инкременты показателей преломления dn/dc в диоксане находили по площадям под интерференционными кривыми. Средние значения инкремента для полимеров P1 и P2 практически совпадают, $(dn/dc)_{\text{ср}} = 0.054$.

Таблица 1. Гидродинамические и оптические характеристики образцов полимеров Р1 и Р2 в диоксане

Образец, №	$[\eta]$, дл/г	$s \times 10^{13}$, с	$D \times 10^7$, $\text{см}^2 \text{c}^{-1}$	$M_{sD} \times 10^{-4}$	Степень полимеризации	$[\eta]/[\eta] \times 10^{10}$, $\text{см} \text{c}^2/\text{г}$	$[\eta_i]/[\eta] \times 10^{10}$, $\text{см} \text{c}^2/\text{г}$
Полимер Р1							
1	0.73	7.2	1.0	78.9	3670	1.6	-2.5
2	0.69	6.3	1.1	62.8	2920		
3	0.57	6.2	1.3	52.3	2430	2.0	-1.9
4	0.52	5.3	1.5	38.7	1800	1.8	-1.0
5	0.51	5.8	1.4	45.4	2110	2.2	-1.2
6	0.32	3.8	2.1	19.8	922		
7 (мономер)	0.024				1	0	
Полимер Р2							
1	0.26	6.7	2.25	27.9	591	4.6	-0.5
2	0.22	6.3	3.3	17.9	379		
3	0.19	6.1	1.8	31.8	672	3.5	-2.8
4	0.16	4.7	2.0	22.0	466		
5	0.16	5.4	1.8	28.1	595	4.0	-2.7
6	0.15	4.75	2.1	21.2	449	3.5	-2.0
7	0.14	4.75	3.3	13.5	286		
8	0.13	4.75	3.2	13.9	294		
9	0.12	4.5	3.3	12.8	270		
10	0.10	4.1	4.25	9.1	191		
11	0.055	2.1	4.1	4.8	102		

Коэффициенты седиментации s измеряли на аналитической ультрацентрифуге фирмы МОМ, модель 3170/В (Венгрия), оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [1, 9], при скоростях вращения ротора 40 000 об/мин. Опыты проводили в двухсекторной кювете с наслажданием. Концентрация растворов c не превышала 0.2×10^{-2} г/см³. Значения s приведены в табл. 1. ММ образцов рассчитывали по формуле Сведберга $M_{sD} = (s/D)RT/(1 - \nu\rho_0)$. Парциальный удельный объем полимера находили из пикнометрических измерений: $v = 0.75$ для Р1 и 0.71 см³/г

для Р2. Величины фактора плавучести $(1 - \nu\rho_0)$ равны 0.23 и 0.27 для Р1 и Р2 соответственно.

ДЛП в потоке растворов в диоксане изучали при 21°C в титановом динамооптиметре высотой 4 см с шириной зазора 0.035 см. Наблюдалось небольшое положительное ДЛП $\Delta\eta$ пропорционально градиенту скорости g . Эксперименты проводили в области концентраций $c \sim (2-0.5) \times 10^{-2}$ г/см³. За величины оптических коэффициентов сдвига $[\eta]/[\eta] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \Delta\eta/\Delta t$ (напряжение сдвига $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$, η и η_0 – вязкости раствора и растворителя) принимали значения $\Delta\eta/\Delta t$, полученные для растворов малой концентрации (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамические свойства

На рис. 1 приведены гидродинамические характеристики $[\eta]M_0$, D и $s/(M_0(1 - vp))$ для фракций полимеров P1 и P2 в зависимости от длины цепи L ($L = \lambda M_{sD}/M_0$, где M_0 – ММ повторяющегося звена, λ – длина проекции повторяющегося звена на направление основной цепи). Этим данным соответствуют уравнения Марка–Куна–Хаувинка для полимера P1 в интервале $M = (1.98–7.89) \times 10^5$:

$$\begin{aligned} [\eta] &= 1.97 \times 10^{-2} M_{sD}^{0.61} \\ D &= 1.62 \times 10^{-4} M_{sD}^{-0.54} \\ s &= 1.48 \times 10^{-15} M_{sD}^{0.45} \end{aligned} \quad (1)$$

и для полимера P2 в диапазоне $M = (0.48–3.67) \times 10^5$:

$$\begin{aligned} [\eta] &= 1.25 \times 10^{-2} M_{sD}^{0.585} \\ D &= 1.57 \times 10^{-4} M_{sD}^{-0.53} \\ s &= 1.67 \times 10^{-15} M_{sD}^{0.47} \end{aligned} \quad (2)$$

($[\eta]$ в $\text{см}^3/\text{г}$).

Повышенные абсолютные величины показателей степени в уравнениях для $[\eta]$ и D естественно связывать в изучаемых областях ММ с проявлением объемных эффектов. Подтверждением тому служат результаты измерений характеристических вязкостей полимеров P1 и P2 при изменении температуры в интервале 21–53°C (рис. 2). Положительный температурный коэффициент характеристической вязкости $d\ln[\eta]/dT$ (рис. 2, прямые 1, 2) свидетельствует о преобладающем влиянии объемного набухания на размеры молекул полимера P1. Уменьшение величины температурного коэффициента при переходе от P1 к P2 практически до нуля (прямые 3, 4) указывает на увеличение роли близкодействия в цепи P2 в связи с ростом объема боковых заместителей.

Сравнение гидродинамических характеристик полимеров P1 и P2 в перекрывающейся области длины цепей L (рис. 1) показывает, что размеры молекул полимера P2 превосходят при той же величине L размеры молекул полимера P1. Это может быть связано как с увеличением размеров боковых заместителей, приводящих к “утолщению” цепи, так и с повышением жесткости основной

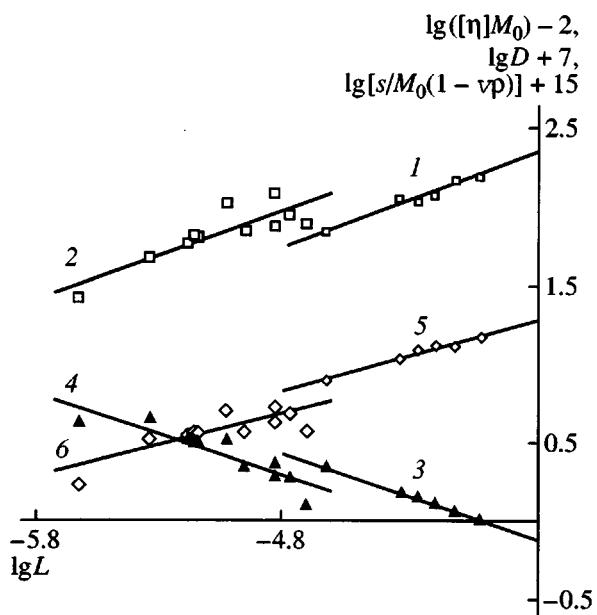


Рис. 1. Зависимости $\lg([\eta]M_0) - 2$ (1, 2), $\lg D + 7$ (3, 4) и $\lg [s/M_0(1 - vp)] + 15$ (5, 6) от $\lg L$ для полимеров P1 (1, 3, 5) и P2 (2, 4, 6).

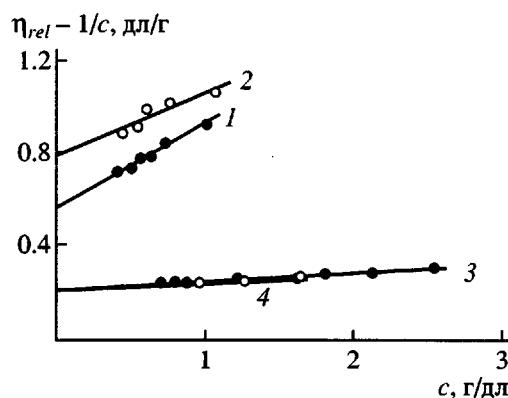


Рис. 2. Концентрационная зависимость $(\eta_{rel} - 1)/c$ для образца 6 полимера P1 (1, 2) и образца 2 полимера P2 (3, 4) при 21 (1, 3) и 53°C (2, 4).

цепи в связи с усилением стерических взаимодействий боковых групп молекул полимера P2.

Анализ гидродинамических данных для полимеров P1 и P2 на молекулярном уровне проводится ниже с использованием теорий червеобразной цепи с учетом эффекта исключенного объема.

На рис. 3 показаны результаты измерений коэффициентов поступательной диффузии для полимеров P1 и P2. Данные представлены точками с ординатами $\eta_0 N_A D M_{sD} / (RT)$ и абсциссами $M_{sD}^{(1-\epsilon)/2}$

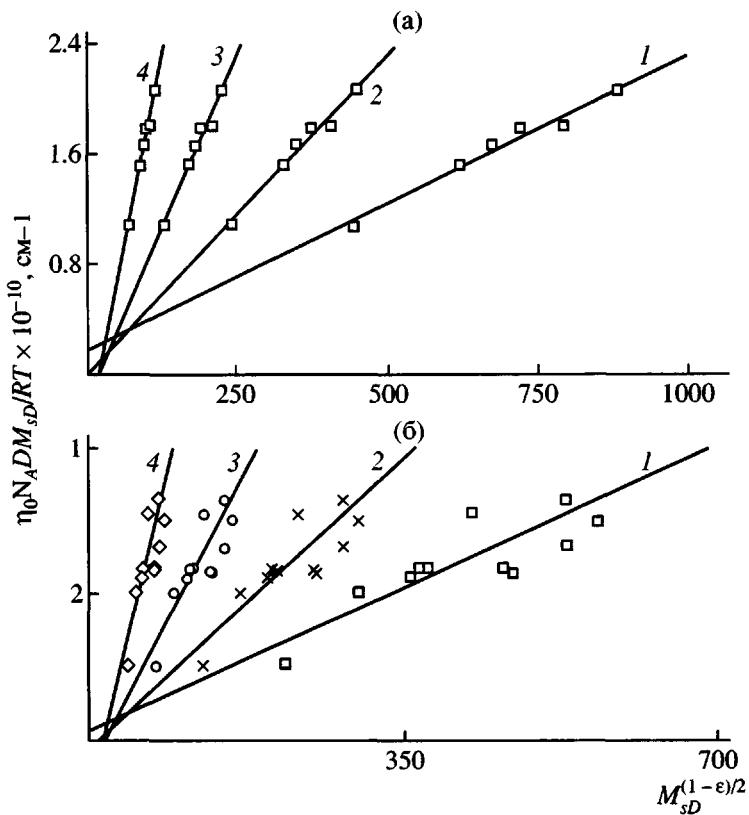


Рис. 3. Зависимости $\eta_0 N_A D M_{sD} / (RT)$ от $M_{sD}^{(1-\varepsilon)/2}$ для полимеров Р1 (а) и Р2 (б). $\varepsilon = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3) и 0.3 (4). Прямые – результат расчета по уравнению (3).

для значений термодинамического параметра $\varepsilon = 0, 0.1, 0.2$ и 0.3 (прямые 1, 2, 3 и 4 соответственно).

Экспериментальные зависимости аппроксимированы прямыми, соответствующими уравнению [10]

$$\begin{aligned} \eta_0 N_A D M_{sD} / (RT) &= \\ &= [P(1-\varepsilon)(1-\varepsilon/3)]^{-1} (M_L^{(1+\varepsilon)/2}/A^{(1-\varepsilon)/2}) M_{sD}^{(1-\varepsilon)/2} + \\ &\quad + (M_L/3\pi)(\ln(A/d) + 1 + \psi(\varepsilon)), \end{aligned} \quad (3)$$

где A – длина сегмента Куна, d – гидродинамический диаметр цепи, $P = 5.11$ – теоретическая константа, ε – параметр исключенного объема полимера, $M_L = M_0/\lambda$ – масса единицы длины молекулы вдоль направления основной цепи (86×10^{-8} см⁻¹ и 189.2×10^{-8} см⁻¹ для полимеров Р1 и Р2 соответственно), $\psi(\varepsilon)$ – табулированная функция ε [10], остальные обозначения имеют обычный смысл.

Для серии значений параметра ε рассчитаны длина сегмента Куна

$$A = [a(\varepsilon)P(1-\varepsilon)(1-\varepsilon/3)]^{-2/(1-\varepsilon)} M_L^{(1+\varepsilon)/(1-\varepsilon)} \quad (4)$$

и величины гидродинамического диаметра молекул

$$d = A e^{-3\pi b(\varepsilon)/M_L + 1 + \psi(\varepsilon)} \quad (5)$$

Здесь $a(\varepsilon)$ – наклоны прямых на рис. 3 при различных ε , $b(\varepsilon)$ – величины отрезков, отсекаемых этими прямыми на оси ординат. Результаты расчета представлены на рис. 4. Видно, что отсутствие учета ($\varepsilon = 0$) или недостаточный учет объемных эффектов приводит к завышению равновесной жесткости (длина сегмента Куна A – кривые 1 и 2) и занижению гидродинамического диаметра d (кривые 3 и 4) молекул изучаемых полимеров. Это отмечалось ранее для полимеров различной структуры [11], в частности для гребнеобразных полимеров [12]. Величина A при пренебрежении объемными эффектами ($\varepsilon = 0$) составляет соответственно 71×10^{-8} см для Р1 (кривая 1) и 91×10^{-8} см (кривая 2) для Р2. Гидродинамические диаметры d при $\varepsilon = 0$ меньше величин, рассчитанных по парциальному удельному объему полимера, причем в случае полимера Р1 величина гидродинамического диаметра нереально мала ($d = 2.6 \times 10^{-8}$ см).

Близкодействие (определенное равновесную жесткость основной цепи) и дальнодействие (характеризующее объемные взаимодействия в молекуле) вносят сопоставимые вклады в размеры и гидродинамические характеристики молекул. Разделение этих вкладов – одна из наиболее сложных задач гидродинамики макромолекул в растворе [13]. Пренебрежение эффектами исключенного объема полимера, обычное в случае гидродинамически тонких полимерных цепей (с большой асимметрией сегмента A/d), становится неприемлемым для гребнеобразных полимеров. Попытка такого разделения на основе данных по поступательной диффузии молекул в разбавленном растворе для полимеров умеренной жесткости (и малой асимметрии сегмента Куна, в том числе гребнеобразных) была сделана в работе [11].

С целью учета вклада в размеры молекул эффектов исключенного объема в настоящей работе рассмотрены гидродинамические объемы молекул. Рассчитаны величины

$$K = (\pi d^2/4)/(v M_L / N_A), \quad (6)$$

равные отношению гидродинамического и собственного объемов единицы длины цепи. Для нахождения значений d использованы кривые 3 и 4 на рис. 4. Результаты расчета K из данных по поступательной диффузии для полимеров P1 (кривая 1) и P2 (кривая 2) представлены на рис. 5. Величина K , согласно рис. 5, при уменьшении ϵ падает. Разумная величина $K \geq 1$ достигается для обоих полимеров, как видно из рисунка, лишь при значениях термодинамического параметра $\epsilon \geq 0.15$. При этом длину сегмента Куна можно оценить (рис. 4) как величину, не превосходящую 40×10^{-8} см для полимера P1 и 70×10^{-8} см для полимера P2.

Полагая отношение гидродинамических диаметров полимеров P1 и P2 d_1/d_2 равным отношению их диаметров, рассчитанных с использованием величин парциального удельного объема полимеров v и структурных параметров M_L , находим $d_1/d_2 = (4v_1 M_{L1}/\pi N_A)^{0.5}/(4v_2 M_{L2}/\pi N_A)^{0.5} = 0.71$. Удовлетворяющие данному соотношению диаметры (гидродинамические) полимеров P1 и P2 могут быть найдены при $K = 3$. Этой величине K соответству-

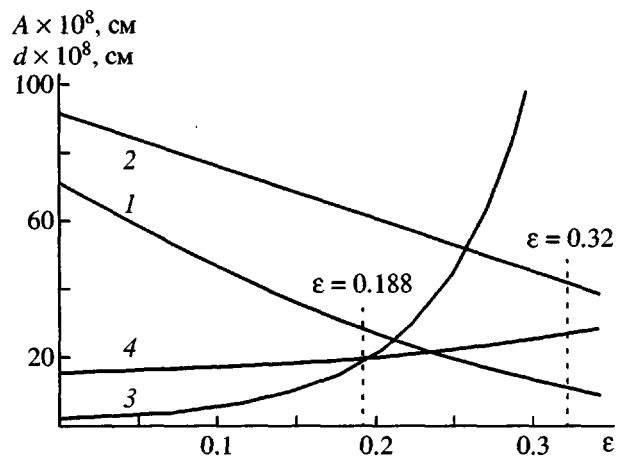


Рис. 4. Зависимости длины сегмента Куна A (формула (4)) (1, 2) и гидродинамического диаметра d (формула (5)) (3, 4) от термодинамического параметра ϵ для полимеров P1 (1, 3) и P2 (2, 4).

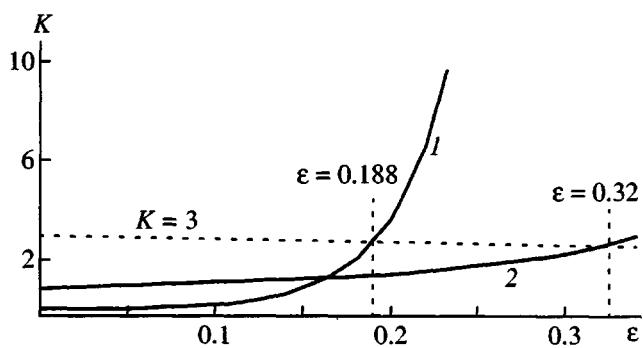


Рис. 5. Зависимость величины K (формула (6)) от термодинамического параметра ϵ для полимеров P1 (1) и P2 (2).

ют значения $\epsilon = 0.188$ и 0.32 для P1 и P2 (рис. 5). Из кривых на рис. 4 находим следующие конформационные характеристики: гидродинамические диаметры $d = 20 \times 10^{-8}$ (P1) и 29×10^{-8} см (P2) и длину сегментов Куна $A = 32 \times 10^{-8}$ (P1) и 44×10^{-8} см (P2). Характеристики полимеров P1 и P2, приведены в табл. 2.

Длина сегментов Куна A , полученная для полимеров P1 и P2, обычна для гребнеобразных полипропиленовых полимеров, имеющих боковые цепи, содержащие от 12 до 18 атомов углерода в алкиль-

Таблица 2. Молекулярные и оптические характеристики полимеров P1 и P2

Полимер	ϵ	$A, \text{\AA}$	$d, \text{\AA}$	A/d	$[\eta]_i/[\eta] \times 10^{10}, \text{ см}^2 \text{ г}^{-1}$	$(a_{ } - a_{\perp}) \times 10^{25}, \text{ см}^3$
P1	0.19	32	20	1.6	-1.6	-1.5
P2	0.32	44	29	1.5	-2.0	-1.4

Таблица 3. Молекулярные характеристики для привитых (графт) сополимеров ПММА–ПС, гребнеобразных полимеров и лестничных полимеров различного строения

Полимер	$M_L \times 10^{-8}$, см $^{-1}$	$d \times 10^8$, см	v , г/см 3	K , формула (6)	Литература
Привитые(графт) сополимеры					
ПММА–ПС	290	53	0.94	4.8	[15]
ПММА–ПС	362	71	0.91	7.3	[16]
Гребнеобразные полимеры					
$-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{R}=\text{CO}-\text{O}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	118.4	38	1.065	5.3	[17]
$-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{R}=\text{CO}-\text{O}-\text{Ph}-\text{CO}-\text{O}-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_3$	119.2	43	0.826	9	[18]
$-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{R}=\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{CN}$	139.6	40	0.87	6.2	[19]
$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{R}-$ $\text{R}=\text{CO}-\text{O}-\text{Ph}-\text{CO}-\text{O}-\text{Ph}-\text{O}-\text{CO}-\text{Ph}-\text{O}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	256.8	48	0.878	4.8	[20]
$-(\text{CH}_2)_6-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-\text{CHR}-\text{CO}-\text{O}-$ $\text{R}=(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_3$	24.3	14	0.81	4.9	[21]
$-(\text{CH}_2)_6-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-\text{CHR}-\text{CO}-\text{O}-$ $\text{R}=(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{Ph}(\text{CH}_3)-\text{N}=\text{N}-\text{Ph}-\text{CN}$	24.5	15	0.82	5.3	[22]
Лестничные полисилоксаны					
$-\text{Si}(\text{R}_1)-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_1)-$ $-\text{Si}(\text{R}_2)-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_2)-$					
$\text{R}_1=\text{R}_2=-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	99.2	13	0.86	1.0	[23]
$\text{R}_1=\text{C}_6\text{H}_5$	106.4	15	0.86	1.1	[24]
$\text{R}_2=(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$					
$\text{R}_1=\text{C}_6\text{H}_5$	95.5	20	0.852	2.3	[24]
$\text{R}_2=\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$					
$\text{R}_1=\text{C}_6\text{H}_5$	158.4	17	0.59	1.5	[25]
$\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$					

ной группе [1]. Они сравнимы по величине с толщиной цепи (асимметрия сегмента $A/d \approx 1.5$). Молекулу полимера можно, таким образом, моделировать последовательностью свободно-сочлененных непроницаемых суперблобов – элементов предложенной ранее модели гребнеобразной цепи [14].

Наиболее интересным представляется то, что величина K , полученная при анализе гидродинамических данных Р1 и Р2, ниже средней величины $K_{\varphi} = 5.9 \pm 2.0$ для гребнеобразных полимеров (табл. 3).

В табл. 3 приведены значения K , рассчитанные для гребнеобразных полимеров различного строения по результатам измерений поступательной подвижности молекул в разбавленном растворе [15–22]. Здесь же для сравнения приведены величины K для лестничных полисилоксанов [23–25].

Величина K зависит от характера гидродинамических взаимодействий вдоль основной цепи молекулы и поэтому связана с плотностью распределения звеньев боковых цепей молекулы в направлении, нормальному к основной цепи. Как

известно, плотность молекулы гребнеобразного полимера убывает при движении к периферии молекулы вдоль перпендикуляра к основной цепи. Вместе с тем рост степени разветвленности боковых заместителей, присоединенных к основной цепи, ослабляет это убывание и соответствует в пределе переходу к стержню с постоянной объемной плотностью вещества по сечению. Из двух сравниваемых в табл. 3 структур (гребнеобразная и лестничная) лишь структура молекул лестничного полисилоксана удовлетворяет модели стержня с фиксированной плотностью вещества в сечении молекулы, для которой величина K оказывается близкой к единице. Уменьшение K при переходе от гребнеобразного полимера к исследуемым полимерам находится, таким образом, в разумном согласии с увеличением степени разветвленности боковых заместителей полимера.

Двойное лучепреломление в потоке

На рис. 6 представлены зависимости измеренных величин двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$ для образцов по-

лимеров Р1 и Р2. Из приведенного графика и данных табл. 1 следует, что величины оптических коэффициентов $[n]/[\eta]$ как для Р1, так и для Р2 весьма малы по абсолютной величине, положительны по знаку и не зависят от ММ.

Исследованные методом ДЛП в потоке образцы Р1 и Р2 характеризуются высокими значениями степени полимеризации и могут быть описаны в рамках модели гауссова клубка. Тогда для систем, в которых оптические плотности молекулярного клубка и растворителя (т.е. показатели преломления n_k^2 и n_s^2) различаются, оптический коэффициент сдвига $[n]/[\eta]$ представляется в виде суммы трех членов [1]

$$[n]/[\eta] = [n]_i/[\eta] + [n]_{fs}/[\eta] + [n]_f/[\eta] \quad (7)$$

Первое слагаемое – вклад, обусловленный собственной оптической анизотропией молекул, который для гауссовой цепи определяется соотношением Куна

$$\frac{[n]_i}{[\eta]} = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45kTn_s}(\alpha_1 - \alpha_2), \quad (8)$$

где $\alpha_1 - \alpha_2$ – собственная анизотропия сегмента, T – температура.

Второе слагаемое в уравнении (7) – эффект микроформы определяется ММ сегмента M_s и функцией отношения его осей $(L_2 - L_1)_s$

$$\frac{[n]_{fs}}{[\eta]} = \frac{(n_s^2 + 2)^2(n_k^2 - n_s^2)^2 M_s}{180\pi R T n_s^3 \rho} [n] (L_2 - L_1)_s \quad (9)$$

Для исследованных полимеров, как следует из гидродинамических данных, осевое отношение сегмента A/d близко к единице. При этом оптический фактор анизотропии формы сегмента в уравнении (9) $(L_2 - L_1)_s$ практически обращается в нуль [1]. Следовательно, обращается в нуль и эффект микроформы.

Третье слагаемое в уравнении (7) – величина эффекта макроформы представляется соотношением

$$\frac{[n]_f}{[\eta]} = \frac{0.058\Phi(n_s^2 + 2)^2(n_k^2 - n_s^2)^2}{\pi\rho^2 N_A R T n_s^3} \frac{M}{[\eta]} \quad (10)$$

Здесь Φ – коэффициент Флори, ρ – плотность полимера. Характерной особенностью эффекта макроформы является зависимость оптического коэффициента сдвига от ММ полимера.

В табл. 1 представлены экспериментально измеренные величины оптического коэффициента

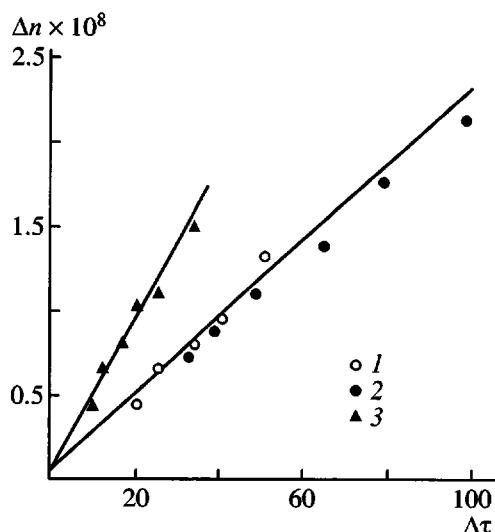


Рис. 6. Зависимость измеренных величин двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$ для образца 1 полимера Р1 (1, 2) и образца 2 полимера Р2 (3) при $c = 0.63$ (1), 1.88 (2), 1.82 г/дл (3).

сдвига $[n]/[\eta]$ и величины, обусловленные собственной анизотропией макромолекул $[n]_i/[\eta]$. Полученные для Р1 и Р2 отрицательные значения $[n]_i/[\eta]$ очень малы и практически равны между собой. В среднем они составляют $-(1.6 \pm 1.0) \times 10^{-10}$ см $\text{с}^2/\text{г}$ для Р1 и $-(2.0 \pm 1.0) \times 10^{-10}$ см $\text{с}^2/\text{г}$ для Р2.

Если воспользоваться параметрами равновесной жесткости, которые найдены из гидродинамических исследований, то для разности поляризуемостей мономерного звена $(a_{||} - a_{\perp}) = (\alpha_1 - \alpha_2)/S$ (S – число мономерных звеньев в сегменте Куна) находим значения -1.5×10^{-25} и -1.4×10^{-25} см³ для полимеров Р1 и Р2 соответственно.

Таким образом, результаты проведенных исследований не позволяют установить различий в оптических свойствах исследованных полимеров.

Выполненные гидродинамические и оптические исследования двух акриловых полимеров Р1 и Р2 с дендронами первой и второй генерации в боковых цепях свидетельствуют о том, что конформационные свойства этих полимеров описываются в рамках модели “толстый” (асимметрия сегмента $A/d = 1.5$) червеобразной цепи с учетом объемных эффектов.

Равновесная жесткость полимера Р2 на ~30% больше по сравнению с таковой для Р1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
2. Музафаров А.М., Ребров Е.А., Панков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
3. Dendrimers / Ed. by Voegtle F. Berlin: Springer, 1998.
4. Neubert I., Amoulong-Kirstein E., Schlutter A.-D., Dautzenberg H. // Macromol. Rapid Commun. 1996. V. 17. P. 517.
5. Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Антонов Е.А., Лезов А.В., Рюмцев Е.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1158.
6. Ouali N., Mery St., Skoulios A., Moirez L. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 6185.
7. Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Moller M., Ang C.H., Percec V. // Macromol. Rapid Commun. 1998. V. 19. P. 359.
8. Percec V., Ahn C.H., Ungar G., Yeardley D.J.P., Moller M., Sheiko S.S. // Nature. 1998. V. 391. P. 161.
9. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
10. Gray H.B., Bloomfield V.A., Hearst J.E. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1493.
11. Бушин С.В., Астапенко Э.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1499.
12. Бушин С.В., Цветков В.Н., Астапенко Э.П., Диценко С.А., Зуев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 58.
13. Fujita H. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 179.
14. Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Ходлов А.Р., Юрлова Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.
15. Цветков В.Н., Магарик С.Я., Кадыров Т., Андреева Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 4. С. 943.
16. Павлов Г.М., Магарик С.Я., Фомин Г.А., Ямицков В.Я., Андреева Г.А., Сказка В.С., Кириллов И.Г., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 8. С. 1696.
17. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Корнеева Е.В., Лавренко П.Н., Платэ Н.А., Шибаев В.П., Петрухин Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2226.
18. Hardy G., Bushin S.V., Shtennikova I.N., Korneeva E.V., Kolbina G.F., Cser F., Nyitrai K., Smirnov K.P. // Acta Chimica Hungarica. 1986. V. 123. № 3/4. P. 83.
19. Цветков В.Н., Бушин С.В., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Астапенко Э.П., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1094.
20. Цветков В.Н., Штеникова И.Н., Колбина Г.Ф., Бушин С.В., Машошин А.И., Лавренко П.Н., Батурина А.А., Америк Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 319.
21. Цветков В.Н., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Цветков Н.В., Скорогодов С.С., Зуев В.В., Центель Р., Потыш Х. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 983.
22. Бушин С.В., Цветков В.Н., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Скорогодов С.С., Зуев В.В., Центель Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 19.
23. Цветков В.Н., Андрианов К.А., Витовская М.Г., Макарова Н.Н., Бушин С.В., Захарова Э.Н., Горбунов А.А., Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 872.
24. Витовская М.Г., Астапенко Э.П., Бушин С.В., Сказка В.С., Ямицков В.М., Макарова Н.Н., Андрианов К.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 11. С. 2549.
25. Андрианов К.А., Витовская М.Г., Бушин С.В., Емельянов В.Н., Музафаров А.М., Цванкин Д.Я., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1277.

Hydrodynamic, Optical, and Conformational Properties of Acrylic Polymers Bearing Side Dendrons

S. V. Bushin*, N. V. Girbasova**, E. V. Belyaeva*, M. A. Bezrukova*,
L. N. Andreeva*, and A. Yu. Bilibin**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Chemistry Research Institute, St. Petersburg State University,
Universitetskii pr. 26, Petrodvorets, 198504 Russia

Abstract—Two polymers carrying dendrons of the first and second generations as side substituents attached to a linear acrylic chain were studied by the methods of molecular hydrodynamics (high-velocity sedimentation, diffusion, and viscometry) and optics (flow birefringence). The as-obtained hydrodynamic data are interpreted with allowance made for volume effects. For both polymers under examination and common comb-shaped polymers, ratios between the hydrodynamic radii of molecules and their inherent volumes are compared. It was shown that the conformational behavior and optical properties slightly change on passing from the first to the second polymer and the statistical Kuhn segment length increases from 32×10^{-8} to 44×10^{-8} cm. Differences in the polarizability of the monomer unit $a_{\parallel} - a_{\perp}$ are virtually coincident: $a_{\parallel} - a_{\perp} = -1.5 \times 10^{-25}$ and -1.4×10^{-25} cm³, for the first and second polymers, respectively.