——— РАСТВОРЫ ———

УДК 541.64:532.72

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИМИДА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ: ЭФФЕКТ АЛКИЛЬНЫХ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ

© 2022 г. Е. Б. Тарабукина^{*a*,*}, Е. В. Тарасова^{*b*}, А. П. Филиппов^{*a*}

^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук 199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия ^b Tallinn University of Technology Ehitajate tee 5, Tallinn, Estonia *e-mail: len.ta@mail.ru Поступила в редакцию 31.03.2022 г. После доработки 29.04.2022 г. Принята к публикации 06.05.2022 г.

Гребнеобразные полималеимиды с алифатическими боковыми цепями изучены в разбавленных растворах в хлороформе методами молекулярной гидродинамики и светорассеяния. Боковые цепи макромолекул включали от 1 до 18 алкильных звеньев, тогда как основная цепь имела примерно одинаковую степень полимеризации для всех сополимеров. Размер и равновесная жесткость макромолекул сополимеров возрастали по мере увеличения числа атомов углерода в боковой алкильной цепи. Изменение конформационных свойств сополимеров при удлинении боковых цепей вызвано стерическими затруднениями объемных боковых групп. Увеличение длины боковых цепей макромолекул сополимера свыше двенадцати групп – CH₂– приводит к их специфическим взаимодействиям (внутримолекулярной сегрегации).

DOI: 10.31857/S2308112022700080

ВВЕДЕНИЕ

Гребнеобразные полимеры — это широкий класс макромолекул, обладающих структурой, подобной цилиндрическим щеткам, где боковые цепи привиты к каждому мономерному звену основной цепи [1–3]. Свойства плотных молекулярных щеток в растворах интенсивно изучаются в последние десятилетия с целью установления их корреляции с архитектурными параметрами. Важными параметрами, определяющими поведение молекулярных щеток, являются химическое строение и длина основной и боковых цепей, а также плотность прививки *z* последних [4–7]. В частности, большое влияние на конформационные свойства привитых полимеров оказывает длина боковых цепей [8–10].

Гребнеобразные полимеры с относительно длинными боковыми цепями можно рассматривать как молекулярные щетки с плотностью прививки z = 1. Поведение и конформации гребнеобразных полимеров в растворах и в блоке интенсивно исследовали, начиная с конца XX века. В ранних работах [11–14] экспериментально и теоретически показана повышенная жесткость гребнеобразных макромолекул с гибкой основной цепью. Причиной увеличения равновесной жесткости являются стерические взаимодействия

боковых цепей. Заторможенность вращений основной цепи в результате этих взаимодействий проявляется уже при невысокой степени полимеризации боковых цепей. Так, для гребнеобразных гомополимеров полидиметилсилоксана увеличение макромолекулярной жесткости (длины сегмента Куна A) от значений, характерных для гибкоцепных полимеров, до величин, соответствующих полужесткоцепным макромолекулам, наблюдается при $n \ge 5$ [14].

Помимо структурных особенностей в случае сополимеров заметный вклад в поведение макромолекул в растворах может вносить различная аффинность молекулярных блоков к растворителю, что приводит к разным типам их внутримолекулярной и межмолекулярной самоорганизации [3, 15–22]. Например, плотные молекулярные щетки полиимида с длинными боковыми цепями полиметилметакрилата при высокой плотности прививки в тета-растворителе принимают звездообразную конформацию, а в хорошем для боковых цепей растворителе - конформацию толстого червеобразного цилиндра. Особенно интересен вопрос о самоорганизации гребнеобразных полимеров в случае, когда термодинамическое качество растворителя для основной цепи лучше, чем для боковых.

Среди привитых полимеров различной химической природы широко используются сополимеры малеимидов, поскольку обладают множеством полезных свойств. Они применяются для разработки мембран и покрытий, для модификации поверхностей, очистки жидкостей, создания термостойких материалов. Данные сополимеры могут быть использованы для электроники, а также в биомедицинских приложениях, таких как доставка лекарственных веществ [23-27]. Особенности строения боковых цепей гребнеобразных полималеимидов приводят к разнообразию свойств полученных из них материалов [28]. Систематическое изучение влияния строения боковых цепей на конформацию полималеимидов будет полезным для получения на их основе новых материалов с улучшенными характеристиками. Кроме того, в таких сополимерах возможно реализовать модель, в которой растворимость боковых цепей меньше растворимости основной цепи, что имеет фундаментальное значение для изучения свойств полимеров в растворах.

Цель настоящей работы — исследование влияния удлинения боковых алифатических цепей на конформационные свойства привитых сополимеров малеимида. Для ее достижения была изучена серия образцов с основными ПМИ цепями приблизительно равной длины и боковыми алифатическими цепями разной длины. Структура данных сополимеров схематически представлена ниже.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сополимеров малеимидов были предоставлены Dr. D. Appelhans. Их синтез описан в работе [28]. При степени полимеризации основных цепей N \approx 1000, боковые цепи полималеимидов содержали от 1 до 18 метиленовых групп.

Исследования проводили методами молекулярной гидродинамики и оптики в растворах хлороформа (плотность растворителя $\rho_0 = 1.459$ г/см³, динамическая вязкость $\eta_0 = 0.53$ сП, показатель преломления $n_0 = 1.445$) при 21°С.

Гидродинамическую молекулярную массу оценивали с помощью седиментационно-диффузионного анализа. Изотермическую поступательную диффузию проводили в диффузиометре Цветкова, снабженном высокочувствительным поляризационным интерферометром Лебедева [29]. Диффузионную границу формировали подслаиванием растворителя под менее плотный раствор полимера. Дисперсию диффузионной границы σ^2 находили, обрабатывая экспериментальные данные методом площадей и максимальных ординат [29]. На рис. 1 показаны значения $2\sigma^2$ в зависимости от времени *t*. Коэффициент диффузии *D* определяли по наклону кривой $\sigma^2(t)$ как $D = \sigma^2/2t$. Поскольку эксперименты по диффузии проводили при очень малых концентрациях $c \le 0.07 \times 10^{-2}$ г/см³, значения *D*, полученные при конечных концентрациях, принимались за константы диффузии D_0 , соответствующие бесконечному разбавлению [11, 29].

Гидродинамический радиус $R_h^{(D)}$ макромолекул рассчитывали из величины D_0 по формуле Стокса

$$R_{h}^{(D)} = k_{\rm B} T / 6\pi \eta_0 D_0, \tag{1}$$

где $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Эксперименты по скоростной седиментации выполняли на аналитической ультрацентрифуге МОМ 3180 (Венгрия) при частоте вращения ротора 45000 об/мин. Данные регистрировали с помощью рефрактометрической оптической системы Филпота-Свенссона. Границу седиментации создавали путем наслоения раствора на растворитель. Седиментационные диаграммы для всех образцов были унимодальными. Коэффициент седиментации S находили по скорости движения максимума седиментационной диаграммы. Значения S, полученные при разных концентрациях раствора, экстраполировали к нулевой концентрации для получения константы седиментации S₀. Экстраполяцию проводили по формуле Гралена

$$S^{-1} = S_0^{-1} (1 + k_s c) \tag{2}$$

 $(k_s -$ концентрационный седиментационный коэффициент). Зависимости $S^{-1}(c)$ для исследованных образцов были линейными (рис. 2), что характерно для разбавленных растворов полимеров.

Гидродинамическую молекулярную массу рассчитывали по уравнению Сведберга

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \cdot \frac{RT}{1 - \overline{\nu}\rho_0} \tag{3}$$

Здесь *R* – универсальная газовая постоянная, \overline{v} – удельный парциальный объем. Значения \overline{v} измеряли с помощью стеклянного пикнометра объемом 2.038 см³. Фактор плавучести 1 – ρ_0 находили как наклон зависимости $D\rho(c)$; $D\rho = \rho - \rho_0$, где ρ – плотность раствора при концентрации с (рис. 3). Отрицательный знак фактора плавучести (1 – ρ_0), как и S_0 , свидетельствует о флотации макромолекул в аналитическом ультрацентрифугировании,

2022

№ 4



Рис. 1. Зависимость дисперсии диффузионной границы от времени для растворов полималеимида в хлороформе. Здесь и на рис. 3 номера прямых соответствуют номерам образцов в табл. 1.



Рис. 2. Концентрационные зависимости обратных коэффициентов седиментации растворов для образцов 2, 3 и 5 со-полимеров малеимида.

что обусловлено более высокой плотностью растворителя по сравнению с раствором.

творителя $t_0 = 69.6$ с. Данные по вязкости анализировали с использованием уравнения Хаггинса

Характеристическую вязкость [η] измеряли на вискозиметре Оствальда. Время истечения рас-

$$\eta_{\rm sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c, \tag{4}$$



Рис. 3. Приращение плотности растворов сополимеров полималеимида в хлороформе.

в котором k' — константа Хаггинса, характеризующая гидродинамические и термодинамические взаимодействия полимер—растворитель в раство-

рах [29—32]. Гидродинамический радиус $R_h^{(\eta)}$ вычисляли по формуле Эйнштейна

$$R_h^{(\eta)} = (3M_{SD}[\eta]/10\pi N_A)^{1/3}$$
(5)

(*N*_A – число Авогадро).

Среднемассовую молекулярную массу M_w полималеимидов измеряли методом статического светорассеяния на приборе "Фотокор" ("Антек", Россия). Источником света служил гелий-неоновый лазер "Spectra-Physics" с длиной волны $\lambda_0 =$ = 632.8 нм и мощностью ~15 мВ. Калибровку проводили по бензолу, $R_V = 2.32 \times 10^{-5}$ см⁻¹. Инкремент показателя преломления растворов *dn/dc* измеряли на рефрактометре ИРФ-23 (Россия). Результаты обрабатывали по модифицированному методу Зимма [33], с помощью которого получали значения M_w , второго вириального коэффициента A_2 и радиуса инерции R_g . Графики зависимости *cH/I* от sin²($\theta/2$), где оптическая постоянная

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda_0^4},$$
 (6)

интенсивность рассеянного света *I*, угол рассеяния θ приведены на рис. 4а для растворов образца 5 в диапазоне концентраций (0.05–2.5) × $\times 10^{-2}$ г/см³. Значения $[cH/I]_0(c)$, полученные экстраполяцией к 0, показаны на рис. 4б. Молекулярную массу M_w находили по точке пересече-

ния зависимости $[cH/I]_0(c)$ с осью ординат, а второй вириальный коэффициент A_2 — как половину наклона прямой по уравнению

$$[cH/I]_0(c) = 1/M_w + 2A_2c \tag{7}$$

Радиус инерции R_g определяли из наклона tg β угловой зависимости cH/I (рис. 4a) как

$$R_g^2 = 3\lambda_0^2 / (16\pi^2 n_0^2) (\text{tg}\beta M_w)$$
(8)

Гидродинамические радиусы $R_h^{(DLS)}$ двух образцов находили методом динамического светорассеяния на том же приборе, где проводили измерения статического светорассеяния. Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света регистрировали с помощью коррелятора PhotoCor-FC, имеющего 288 каналов ("Антекс", Россия). Данные обрабатывали методом кумулянтов и методом регуляризации Тихонова. Гидродинамический радиус для обоих полимеров не зависел от угла рассеяния и концентрации (рис. 5), поэтому значения $R_h^{(DLS)}$ для различных θ и с были усреднены.

Совокупность данных, полученных для образцов 1-6 сополимеров полималеимидов, представлена в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярные характеристики исследованных сополимеров полималеимидов со степенью полимеризации основной и боковой цепей *N* и *n* соответственно приведены в табл. 2. Молекуляр-

2022

№ 4

том 64



Рис. 4. Зависимости cH/I от $\sin^2\Theta/2$ для различных концентраций раствора образца 5 в хлороформе (а), а также значений cH/I, экстраполированных к 0, от концентрации для образца 5 (б). Концентрация раствора 0.05 (*I*), 0.25 (*2*), 0.62 (*3*), 1.20 (*4*) и 2.25 г/100 см³ (5).

ная масса M_{SD} повышается с увеличением длины боковой цепи в соответствии с $M_{\text{теор}}$, рассчитанной на основе предполагаемого состава сополимеров, для всех образцов за исключением образцов 3 и 5. Молекулярная масса M_w этих образцов была также измерена методом светорассеяния. Молекулярные массы M_{SD} и M_w , полученные двумя разными абсолютными методами, для образцов 3 и 5 близки между собой, несмотря на их заметное отличие от $M_{\text{теор}}$.

Как следует из табл. 1, удельный парциальный объем \overline{v} возрастает с увеличением числа метиленовых групп *n* в боковых цепях. Это обусловлено увеличением доли алифатических цепей в составе сополимера. Поскольку \overline{v} определяется вкладом различных химических групп, в первом приближении его можно рассчитать как

$$\overline{v} = m_1 \overline{v_1} + m_2 \overline{v_2}, \tag{9}$$



Рис. 5. Гидродинамический радиус $R_h^{(DLS)}$, рассчитанный методом регуляризации, в зависимости от q^2 для полиоктадецилмалеимида (образец 5) при концентрации 2.3 (*I*), 1.2 (*2*), 0.62 (*3*) и 0.25 г/100 см³ (*4*) (a), а также зависимость $R_h^{(DLS)}$, полученного методом регуляризации (*I*) и кумулянтов (*2*), от концентрации (б). Значения $R_h^{(DLS)}$ усреднены для различных волновых векторов.

где индексы 1 и 2 относятся к основной и боковой цепям сополимеров соответственно, а m — массовая доля имидного (основная цепь) или алкильного (боковая цепь) компонентов в повторяющемся звене сополимера полималеимида. Зависимость \bar{v} от m_2 (рис. 6, прямая *I*) для сополимеров хорошо аппроксимируется уравнением (9) как $\bar{v} =$ $= 0.452m_2 + 0.691$, что приводит к $\bar{v}_1 = 0.69$ см³/г и $\bar{v}_2 = 1.13$ см³/г. Величина \bar{v}_1 близка к имеющимся в литературе значениям $\bar{v} = (0.66-0.706)$ см³/г для полиимидов различной структуры [34–36]. Данных по удельному парциальному объему для алкановых цепей (в частности, для полиэтилена) практически нет, вероятно, из-за крайне ограни-

Образец	[η], 100 см ³ /г	k'	\overline{v} , cm ³ /r	<i>S</i> ₀ , ед. Сведберга	k_s , 100 cm ³ /r	$D_0 imes 10^7,$ cm ² /c	<i>A</i> ₂ × 10 ³ , см ³ моль/г ²
1	0.38	0.76	0.75	-2.3	0.27	4.4	_
2	0.71	0.40	0.89	-8.4	0.65	3.4	—
3	0.72	0.44	0.97	-10.0	0.05	3.3	1.8
4	0.55	0.78	0.91	-12.3	0.22	2.6	—
5	0.67	0.37	1.03	-11.8	-0.24	2.8	4.1
6	0.71	0.25	1.00	-13.5	-0.02	2.0	—

Таблица 1. Гидродинамические и термодинамические характеристики полималеимидов с алкильными боковыми цепями в хлороформе

Таблица 2. Структурные и молекулярные характеристики полималеимидов с алкильными боковыми цепями

Обра- зец	Ν	п	$M_{theor} \times \times 10^{-3}$	$M_{SD} \times \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	<i>R_g</i> , нм	R_h^{DLS} , HM	R_g/R_h	<i>R_{hD}</i> , нм	<i>R_h</i> ŋ, нм	R_g^{calc} , HM	$A_0 \times 10^{10},$ эрг/град/моль ^{1/3}	<i>А</i> , нм
1	950	1	138	144	_	_	_	_	8.8	9.5	15.1	3.16	2.6
2	1080	6	207.5	212	—	_	—	—	11.4	13.4	19.6	3.42	4.5
3	1110	12	290.5	187	185	21	12.7	1.65	11.8	12.9	20.3	3.18	7.6
4	1136	14	318.3	326	—	_	—	—	14.7	14.1	25.3	2.81	-
5	1137	16	345	210	240	26	14.5	1.79	13.7	13.1	23.6	2.27	-
6	1138	18	373.8	335	_	—	_	_	18.8	15.6	32.3	2.41	-

ченной растворимости этого полимера. Для линейного ПЭ рассчитан удельный парциальный объем при температуре 135°С, он составляет 1.295 см³/г [37]. При более низкой температуре ожидается меньшее значение \overline{v} . Учитывая это, можно считать, что наша оценка $\overline{v}_2 = 1.13$ см³/г согласуется с приведенным выше значением \overline{v} для ПЭ. На рис. 6 (прямая 2) приведены эксперимен-



Рис. 6. Зависимость удельного парциального объема сополимеров полималеимидов (1) и поли-*н*-алкилакрилатов [39] (2) от относительной массовой доли алкильных групп *m*₂.

висеть от растворителя [39], разница между значениями, измеренными пикнометром для полимера в разных растворителях, как правило, находится в пределах погрешности эксперимента 3–5%. Таким образом, величину 1.13 см³/г можно считать оценкой парциального удельного объема ПЭ при 21.0°С (в хлороформе).
 Как было отмечено выше, коэффициенты седиментации *S* для исследуемых сополимеров полималеимидов в хлороформе отрицательны

тальные точки для поли-*н*-алкилакрилатов в МЭК и гептане, взятые из статьи [38]. Экстрапо-

ляция этих данных к $m_2 = 1$ приводит к $\overline{v_2} = 1.15 \text{ см}^3/\Gamma$

лля алкановых цепей. Хотя удельный парциаль-

ный объем незаряженных полимеров может за-

диментации з для исследуемых сополимеров полималеимидов в хлороформе отрицательны вследствие флотации, в связи с чем наклон кривой $S^{-1}(c)$ должен быть отрицательным. Коэффициент k_s при этом обычно положителен, поскольку при разбавлении уменьшаются гидродинамические взаимодействия между макромолекулами. Наоборот, положительный наклон (отрицательный k_s) при флотации может свидетельствовать о сильных термодинамических взаимодействиях макромолекул. Как видно из табл. 1 и рис. 2, знак концентрационного коэффициента седиментации k_s для сополимеров полималеимидов меняется с плюса на минус при увеличении числа мономерных звеньев в боковой цепи. Вероятно, такое изменение связано с разным сродством раствори-

2022

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 64 № 4

теля к боковым и основным цепям, поскольку k_s зависит как от гидродинамических, так и от термодинамических взаимодействий в системе полимер—растворитель [40]. Константа Хаггинса k'находится в интервале 0.25-0.78. Значения k', равные 0.2-0.3, характеризуют полимер в термодинамически хорошем растворителе, а k' = 0.5описывает поведение полимера в растворителе худшего качества [31]. Результаты гидродинамики и светорассеяния показывают, что хлороформ является маргинальным растворителем для гребнеобразного сополимера полималеимида с алифатическими боковыми цепями. Такой вывод можно ожидать, учитывая, что сами полиолефины не должны растворяться в хлороформе при комнатной температуре.

В табл. 1 приведены значения гидродинамического инварианта A₀ [11, 41]

$$A_0 \equiv \eta_0 \left(\frac{D_0}{T}\right)^{2/3} \left[\frac{[\eta] S_0 R}{100(1-\overline{\nu}\rho)}\right]^{1/3},$$
 (10)

рассчитанные с использованием полученных гидродинамических данных. Параметр A₀ является константой в широком диапазоне ММ для полимерных гомологов, причем средние экспериментальные значения A_0 составляют (3.2–3.3) × × 10⁻¹⁰ эрг/град/моль^{1/3} для широкого круга длинных гибкоцепных полимеров в хороших и Θ -растворителях [41, 42]. Эти значения A_0 хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями, разработанными с использованием различных моделей [11, 41]. Из табл. 1 следует, что A₀ для сополимеров 1-3 соответствует А₀ для линейных гибкоцепных полимеров. Для образца 4 величина A₀ существенно меньше и близка к теоретическому значению для модели твердых сфер [11] $A_0 = 2.88 \times 10^{-10}$ эрг/град/моль^{1/3}, а для образцов 5 и 6 с большим числом групп СН₂ оно еще ниже. Уменьшение A₀ по сравнению со средними экспериментальными значениями для гибкоцепных полимеров указывает на то, что конформация макромолекул становится более плотной и симметричной по мере удлинения боковых цепей. Для сверхразветвленных полимеров и дендримеров $A_0 = (2.5-2.7) \times 10^{-10}$ эрг/град/моль^{1/3} [41]; для сверхразветвленных карбосиланов $A_0 = (1.8-2.6) \times$ \times 10⁻¹⁰ эрг/град/моль^{1/3} [43], что заметно ниже, чем для сферической модели. Сверхразветвленные макромолекулы, как и дендримеры, характеризуются более симметричной формой и большей плотностью макромолекул, чем гауссов клубок. Для гребнеобразных полидиметилсилоксанов получено среднее значение $A_0 = 1.6 \times 10^{-10}$ эрг/град/моль^{1/3} [14], что может быть связано с их компактной внутримолекулярной упаковкой. В случае сополимеров полималеимидов более высокая плотность, вероятно, может иметь место также из-за внутримолекулярной сегрегации длинных алифатических боковых цепей в хлороформе. Таким образом, гидродинамические данные показывают, что характер взаимодействия растворителя с сополимерами полималеимидов, состоящими из основных и боковых цепей с разным сродством к растворителю, изменяется по мере удлинения боковых цепей.

Эквивалентные гидродинамические радиусы $R_h^{(\eta)}$ и $R_h^{(D)}$, рассчитанные из [η] и D_0 , увеличиваются как с удлинением боковой цепи, так и с увеличением MM. Они хорошо согласуются друг с другом, а также с величинами $R_h^{(DLS)}$, полученными для двух образцов (табл. 1). Среднее значение отношения $\rho = R_g/R_h$, рассчитанное по данным светорассеяния ($R_h = R_h^{(DLS)}$) составляет $\rho = 1.72$. Оно близко к значению, полученному для статистических клубков [44]. В предположении, что отношение ρ для исследованных сополимеров постоянно, расчетный радиус инерции $R_g^{calc} = \rho \times R_h$ может быть определен с использованием равенства $R_h = R_h^{(D)}$ (табл. 1). Найденные таким образом R_g^{calc} для образцов 4—6 весьма иллюстративны, поскольку молекулярная конформация данных образцов, вероятно, отличается от гауссова клубка.

Длина сегмента Куна A может быть оценена из R_g . В соответствии с конформационно-статистической теорией макромолекул средний квадрат радиуса инерции $\langle R_g^2 \rangle$ может быть выражен как [45]

$$\langle R_g^2 \rangle = (1/6)LA,\tag{11}$$

где L — длина контурная цепи, являющаяся функцией числа повторяющихся звеньев p в основной цепи,

$$L = \lambda \times p, \tag{12}$$

а λ — длина проекции повторяющегося звена на направление цепи. Для исследованных сополимеров λ оценивали по структурной формуле малеимида с учетом длины связи С—С и валентного угла между связями. В расчетах принимали, что все валентные углы малеимида равны 120°, а длина связи С—С составляет 0.14 нм. Полученное значение λ равно 0.51 нм. Величины *р* были рассчитаны из M_{SD} с учетом химических структур повторяющихся звеньев для каждого сополимера как

$$p = M_{SD}/m_0 \tag{13}$$

(*m*₀ – молекулярная масса повторяющегося звена).

Рассчитанные значения длины сегмента Куна *A*, которые служат мерой равновесной жесткости



Рис. 7. Зависимость равновесной жесткости основной цепи гребнеобразного полималеимида от числа атомов С в боковых алкильных цепях.

полимерной цепи, приведены в табл. 1. Здесь мы обсуждаем только образцы 1-3, так как остальные образцы явно демонстрируют негауссово поведение. Величина A = 2.6 нм, соответствующая метилмалеимиду (n = 1), близка к значениям Aдля гибкоцепных полимеров [29, 41]. Гексилмалеимид (образец 2), имеющий 6 алифатических групп в боковой цепи, характеризуется большей длиной сегмента Куна, A = 4.5 нм. Это значение хорошо согласуется с длиной сегмента, полученной из данных поступательного трения для поли-N-замещенных малеимидов с близким числом атомов С в боковых группах. Так, для изобутилмалеимида (4 атома углерода в боковой группе) A = 5.4 нм [46], для толилмалеимида (7 атомов углерода в боковой группе) А = 4.0 нм [47] и для диметилфенилмалеимида (8 атомов углерода в боковой группе) A = 4.2 нм [48]. С увеличением числа атомов С в боковой алифатической группе п возрастает и равновесная жесткость исследованных сополимеров малеимидов: длина сегмента Куна для додецилмалеимида (n = 12) становится равной A = 7.6 нм. Такое поведение напоминает эффект, наблюдаемый для поли-*н*-алкилакрилатов [38] и поли-н-метакрилатов [49] с различной длиной алкильных боковых цепей. Увеличение равновесной жесткости происходит, по всей видимости, за счет стерических затруднений, возникающих при увеличении длины боковой цепи [11]. Дальнейшее удлинение алифатических цепей, плохо растворимых в хлороформе, вероятно, приводит к специфическим внутримолекулярным взаимодействиям боковых групп и их сегрегации, что обеспечивает уменьшение контактов между боковыми цепями алканов и хлороформом. К такому выводу приводит рассмотренное выше изменение A_0 и k_s по мере увеличения числа атомов С в боковой цепи.

Заключение о специфических взаимодействиях боковых цепей было сделано ранее при исследовании гребнеобразных молекул методом двулучепреломления в потоке. Было установлено, что, несмотря на отсутствие в боковых цепях этих полимеров мезогенных групп, в растворе возникает внутримолекулярный ориентационный порядок [11], причем ориентационный порядок, появляющийся в боковых цепях, значительно превосходит конформационное упорядочение гибких полимерных цепей. Такой вывод был сделан при анализе данных для гребнеобразных макромолекул поли-н-алкилакрилатов, полиалкилметакрилатов, а также для поли-альфа-олефинов с различным числом метиленовых групп в боковых цепях [50-53]. Для этих систем наблюдаемый вклад боковых цепей в оптическую анизотропию повторяющегося звена макромолекулы заметно выше теоретического, соответствующего анизотропии алкильной цепи той же длины в свободном состоянии. Приведенный факт свидетельствует о повышенной жесткости боковых цепей. Увеличение жесткости цепи может быть обусловлено взаимодействием боковых цепей, плотно привитых вдоль остова гребнеобразной макромолекулы. Взаимодействие становится более выраженным при удлинении алкильных боковых цепей, что приводит к некоторому снижению гибкости основной цепи, а также к заметному увеличению жесткости и оптической анизотропии боковых цепей макромолекулы [54]. В частности, как уже упоминалось выше, для силоксановых гребнеобразных макромолекул длина сегмента Куна А для основной цепи увеличивается по мере того, как алкильная боковая цепь становится длиннее пяти мономерных звеньев [14]. Полученная нами зависимость А от числа *n* атомов С в боковой цепи полималеимидов (рис. 7, табл. 2) приводит к выводу о том, что увеличение равновесной жесткости основной цепи при удлинении боковой алкильной цепи начинается при $n \ge 5$, т.е. уже при достаточно коротких боковых пецях.

Результаты настоящей работы для сополимеров малеимида с алифатическими боковыми цепями согласуются с оптическими исследованиями гребенеобразных полимеров, обладающих близкой химической структурой. Отметим, что для одного из обсуждаемых в статье сополимеров, а именно поли(этан-альт-(*н*-додецил)малеимида), упорядочение боковых цепей было обнаружено в блочном состоянии полимера [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено влияние увеличения длины алифатических боковых цепей гребнеобразных

2022

№ 4

сополимеров малеимида на конформационные свойства макромолекул. Для исследованных полимеров существенным является взаимолействие боковых цепей вследствие высокой плотности их прививки, при которой боковая цепь расположена в каждом мономерном звене цепи. Показано, что удлинение алифатической боковой цепи способствует увеличению равновесной жесткости основной цепи сополимеров малеимида из-за стерических затруднений. Размер макромолекул при этом растет при постоянной контурной длине основной цепи. Установлено, что характер взаимодействия полимер-растворитель изменяется в зависимости от длины боковой цепи. При достаточно длинных алифатических цепях, когда число алкильных групп n > 12, становится существенным их специфическое взаимодействие что, вероятно, приводит к сегрегации алифатических фрагментов макромолекул сополимера малеимила.

Исследование парциального удельного объема дифильных сополимеров позволило определить парциальный удельный объем алифатических цепных молекул при низких температурах, что затруднительно сделать для них путем прямых измерений в растворах.

Авторы выражают благодарность Dr. D. Appelhans за предоставленные образцы полималеимидов и А.А. Шпыркову за помощь в экспериментах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер государственной регистрации 122012100171-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Wintermantel M., Gerle M., Fischer K., Schmidt M., Wataoka I., Urakawa H., Kajiwara K., Tsukahara Y. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 978.
- Zhang M., Müller A.H.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 3461.
- Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K. // Progr. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 759.
- 4. Dutta S., Wade M.A., Walsh D., Guironnet D., Rogers S.A., Sing C.E. // Soft Matter. 2019. V. 15. P. 2928.
- Dalsin S.J., Rions-Maehren T.G., Beam M.D., Bates F.S., Hillmyer M.A., Matsen M.W. // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 12233.
- Pesek S.L., Li X., Hammouda B., Hong K., Verduzco R. // Macromolecues. 2013. V. 46. P. 6998.
- 7. Nakamura Y. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 14903.
- 8. Zhang B., Gröhn F., Pedersen J.S., Fischer K., Schmidt M. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 8440.
- Filippov A.P., Krasova A.S., Tarabukina E.B., Kashina A., Meleshko T.K., Yakimansky A.V. // J. Polym. Res. 2016. V. 23. P. 219.
- Tarabukina E., Fatullaev E., Krasova A., Sokolova M., Kurlykin M., Neelov I., Tenkovtsev A., Filippov A. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 12265.

- 11. *Tsvetkov V.N.* Rigid-Chain Polymers. Hydrodynamic and Optical Properties in Solution. New York: Plenum Press, 1989.
- Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Корнеева Е.В., Лавренко П.Н., Платэ Н.А., Шибаев В.П., Петрухин В.С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1737.
- Биритейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е., Хохлов А.Р., Юрасова Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. V. 29. № 6. Р. 1169.
- Filippov A., Kozlov A., Tarabukina E., Obrezkova M., Muzafarov A. // Polym. Int. 2016. V. 65. P. 393.
- 15. *Theodorakis P.E., Paul W., Binder K. //* EPL (Europhys. Lett.) 2009. V. 88. P. 63002.
- Borisov O.V., Zhulina E. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 2506.
- 17. Liu W., Liu, Y., Hao X., Zeng G., Wang W., Liu R., Huang Y. // Carbohydr. Polym. 2012. V. 88. P. 290.
- Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V., Bogorad N.N., Simonova M.A., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yakimansky A.V. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 1. P. 35.
- Ishizu K., Tsubaki K., Mori A., Uchida S. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 27.
- Simonova M., Ivanov I., Meleshko T., Kopyshev A., Santer S., Yakimansky A., Filippov A. // Polymers. 2020. V. 12. P. 2922.
- Filippov A.P., Belyaeva E.V., Krasova A.S., Simonova M.A., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bogorad N.N., Yakimansky A.V., Larin S.V., Darinskii A.A. // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 4. P. 393.
- 22. Filippov A.P., Krasova A.S., Tarabukina E.B., Meleshko T.K., Yakimansky A.V., Sheiko S.S. // Polymer Science C. 2018. V. 60. № 2. P. 219.
- Grundke K., Zschoche S., Pöschel K., Gietzelt T., Michel S., Friedel P., Jehnichen D., Neumann A.W. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 6768.
- Soules A., Vázquez C.P., Améduri B., Joly-Duhamel C., Essahli M., Boutevin B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. P. 3214.
- Ahokas M., Wilén C.-E. // Progr. Organic Coatings. 2009. V. 66. P. 377.
- 26. Bag S., Ghosh S., Paul S., Khan M.E.H., De P. // Macromol. Rapid Commun. 2021. V. 42. P. 2100501.
- 27. Beppu S., Hotta H., Shafiee H., Tagaya A., Koike Y. // Appl. Opt. 2015. V. 54. P. 779.
- Appelhans D., Wang Z.G., Zschoche S., Zhuang R.C., Haussler L., Fridel P., Simon F., Grundke K., Eichhorn K.-J., Komber H., Voit B. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 1655.
- 29. *Tsvetkov V.N., Eskin V.E., Frenkel S.Ya.* Structure of Macromolecules in Solution. London: Butterworths, 1970.
- 30. *Yamakawa H*. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper and Row, 1971.
- 31. *Будтов В.П.* Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
- 32. *Rueb C.J., Zukoski C.F.* // J. Reol. 1998. V. 42. № 6. P. 1451.
- Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. Л.: Наука, 1986.

- Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S., Pavlova S.A., Boiko L.V. // Russ. Chem. Bull. 1967. V. 16. № 10. P. 2172.
- 35. *Gribkova P.N., Rodé V.V., Korshak V.V. //* Russ. Chem. Bull. 1970. V. 19. № 3. P. 524.
- Pavlova S.-S., Timofeeva G.I., Ronova I.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. 1175.
- Horská J., Stejskal J., Kratochvíl P. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 24. № 8. P. 1845.
- 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.
- Tsiatsios C., Precup A.P., Weidl C.H., Schubert U.S., Schuck P., Durschlag H., Machtle W., van den Broek J.A., Schubert D. // Progr. Colloid Polym. Sci. 2002. V. 19. P. 24.
- 40. Rowe A.J. // Biopolymers. 1977. V. 16. P. 2595.
- 41. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
- 42. Grube M., Cinar G., Schubert U.S., Nischang I. // Polymers. 2020. V. 12. № 2. P. 277.
- 43. Filippov A.P., Belyaeva E.V., Tarabukina E.B., Amirova A.I. // Polymer Science C. 2011. V. 53. № 1. P. 107.
- 44. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113.
- Flory P.J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York: Wiley, 1969.

- Цветков В.Н., Фомин Г.А., Лавренко П.Н., Штенникова И.Н., Шереметьева Т.В., Годунова Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. С. 903.
- Цветков В.Н., Куприянова И.И., Тарасова Г.В., Лавренко П.Н., Мигунова И.И. // Высокомол. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 1974.
- 48. Цветков В.Н., Тарасова Г.В., Виноградов Е.Л., Куприянова И.И., Ямщиков В.М., Сказка В.С., Иванов В.С., Смирнова В.К., Мигунова И.И. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т.13. № 3. С. 620.
- 49. *Chinai S.N., Guzzi R.A.* // J. Polym. Sci. 1959. V. 41. № 138. P. 475.
- Цветков В.Н., Харди Д., Штенникова И.Н., Корнеева Е.В., Пирогова Г.Ф., Нитраи К. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 349.
- 51. 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.
- 52. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Корнеева Е.В., Лавренко П.Н. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 4. С. 895.
- 53. *Philippoff W., Tornqvist E.G.M.* // J. Polym. Sci. C. 1968. № 23. P. 881.
- 54. *Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 1. С. 132.