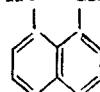


УДК 539.2:541.8

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ЖЕСТКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ  
ПОЛИАЦЕНАФТИЛЕНА В РАСТВОРАХ

**В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко,  
Э. Н. Захарова, И. Ф. Гавриленко, Н. Н. Стефановская**

Изучение конформаций и равновесной жесткости макромолекул полимеров лестничного и полулестничного типа имеет существенное значение в теоретическом и экспериментальном исследовании морфологии жесткоцепных полимеров (1). Однако число работ, посвященных этому вопросу, невелико [2, 3]. В макромолекулах полиаценафтилена (ПАцН)



каждая вторая связь С—С основной цепи входит в состав аценафтеновых циклов, в результате чего молекулярное вращение относительно них практически невозможно. Это обстоятельство позволяет рассматривать ПАцН как полимер с полулестничным строением макромолекул.

В настоящей работе было проведено исследование гидродинамических и динамооптических свойств молекул ПАцН в разбавленных растворах с целью количественного определения их равновесной (скелетной) жесткости, а также выяснения вопроса о возможных конформациях макроцепей данного полимера.

#### Экспериментальные данные

Образцы ПАцН-1 и ПАцН-2 были получены в лаборатории Долгоплоска. Мономер аценафтилена очищали двукратной возгонкой в вакууме. Полученный продукт имел  $T_{\text{пл.}} = 92,5-93,0^\circ$ . ПАцН получали термической полимеризацией в блоке при  $110^\circ$ . Полимер очищали от незаполимеризованного аценафтилена трех- и четырехкратным переосаждением из бензола в метанол и высушиванием в вакууме до постоянного веса.

Оба образца были расфракционированы методом дробного осаждения из растворов в бензоле ( $c \approx 0,8\%$ ) этиловым спиртом на 11 фракций ПАцН-1 и на 10 фракций ПАцН-2. Полидисперсность фракций оценивали (из анализа седиментационных диаграмм) параметром  $M_2 / M_w$ , среднее значение которого по фракциям было 1,2. Гидродинамические свойства этих фракций исследовали в бензольных растворах при 24° методами вискозиметрии, поступательной диффузии и скоростной седиментации. Характеристические вязкости  $[\eta]$  измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда (время течения бензола  $\tau_0 = 65,5$  сек.). Численные значения  $[\eta]$  приведены в табл. 1 и 2 для исследованных фракций образцов ПАцН-1 и ПАцН-2 соответственно. В литературе [4] имеется указание на «деградацию» растворов ПАцН во времени, природа которой пока не выяснена и которая проявляется в уменьшении значения  $[\eta]$ . В настоящей работе вопрос о деградации специально не исследовался. Проведение контрольного опыта не обнаружило заметного изменения  $[\eta]$  в течение 1–2-недельного стояния раствора, а за длительный срок (4 месяца) значение  $[\eta]$  увеличилось от 0,42 до 0,47 дL/g (при погрешности измерений в 5%). Тем не менее, для сведения к минимуму эффекта возможной деградации измерения вязкости, диффузии и седиментации каждой фракции проводили в кратчайшие сроки, приготовляя для них единый исходный раствор.

Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  измеряли на поляризационном диффузометре [5] в плоскопараллельной кювете длиной 3 см по ходу луча. Инкремент показателя преломления  $dn/dc$  системы ПАцН – бензол равен  $0,19 \pm 0,01$ . Обработку диффузионных кривых проводили по методу площадей и максимальных ординат (рис. 1) в виде зависимостей  $1/K$  от времени  $t$  с момента начала процесса диффузии

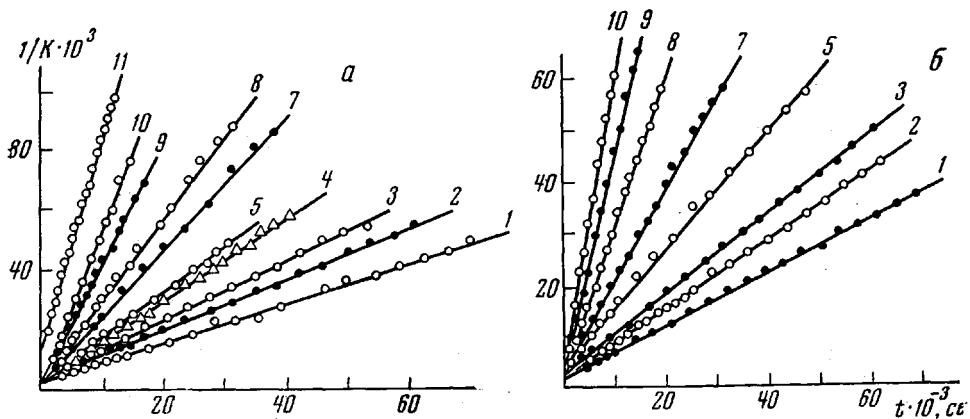


Рис. 1. Зависимости величины  $1/K = 4Dt$  от времени  $t$  для фракций ПАцН в бензоле:

**а** — ПАцН-1, **б** — ПАцН-2. Здесь и на рис. 3 цифры у прямых соответствуют номерам фракций

(пуска). Линейный ход этих зависимостей соответствует уравнениям  $1/K = 4Dt$ , а наклон прямых определяет коэффициенты диффузии фракций  $D$ , численные значения которых приведены в табл. 1 и 2. Для наиболее высокомолекулярных фракций обоих образцов были измерены зависимости коэффициентов  $D$  от концентрации раствора  $c$ . Было установлено, что в области  $c$  от 0,65 до 0,021 г/дл концентрационная зависимость  $D$  практически отсутствует (рис. 2). Поэтому для всех остальных фракций определение  $D$  производили по одной концентрации в интервале  $\bar{c} = 0,04-0,05$  г/дл.

Седиментационный анализ фракций ПАцН в бензоле проводили на ультрацентрифуге G-120МОМ, оборудованной поляризационно-интерферометрической оптикой [5, 6]. Опыты ставили в двухсекторной кювете с наслажданием при скорости вращения ротора  $n = 40\,000$ . Зависимость  $\Delta x$  ( $\Delta x$  — абсцисса максимума седиментационной кривой) от времени  $t$ , из которых определяли коэффициенты седиментации  $S$ , приведена на рис. 3, численные значения  $S$  даны соответственно в табл. 1 и 2. Изучение концентрационной зависимости коэффициента седиментации  $S(c)$  проводили для двух высокомолекулярных фракций каждого из образцов. Эти зависимости, представ-

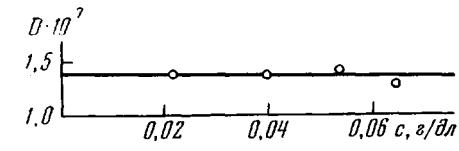


Рис. 2. Зависимость  $D$  от  $c$  (фракция 1, образец 2)

Гидродинамические характеристики для фракций ПАцН-1 в бензоле

Фракция, №	$M_{sd} \cdot 10^{-5}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{дл/г}$	$D \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{сек}$	$S_0, \text{ед. седеб.}$	$A_0 \cdot 10^{10}, \text{эрз/град}$
1	9,3	1,16	1,56	19,0	3,3
2	6,4	0,81	2,1	17,3	3,4
3	4,6	0,66	2,2	13,4	3,0
4	2,8	0,50	3,1	11,2	3,4
5	1,9	0,32	3,8	9,6	3,0
7	0,92	0,24	5,5	6,6	3,1
8	0,58	0,17	6,8	5,2	3,0
9	0,28	0,13	9,8	3,6	3,0
10	0,15	0,09	12,8	2,6	2,9
11	0,10	0,06	16,9	2,3	2,9

Среднее:  $3,1 \pm 0,1$

ленные на рис. 4, удовлетворяют соотношению  $1/S = 1/S_0(1 + \gamma [\eta] c)$  со средним значением  $\gamma = 1,4$ . Константы седиментации  $S_0$  для всех остальных фракций (табл. 1 и 2) вычислены по этому соотношению с использованием значений их гидродинамических вязкостей.

Двойное лучепреломление в потоке фракций ПАцН изучали на обычной визуальной установке [5] в трехсанитметровом приборе с внутренним ротором при ширине зазора 0,0258 см и при 21°. В качестве растворителя использовали бромоформ, в котором фракции ПАцН давали истинные молекулярные растворы, о чем свидетельствовала линейная зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  от градиента скорости потока  $g$ . Инкремент показателя преломления системы ПАцН — бромоформ имеет до-

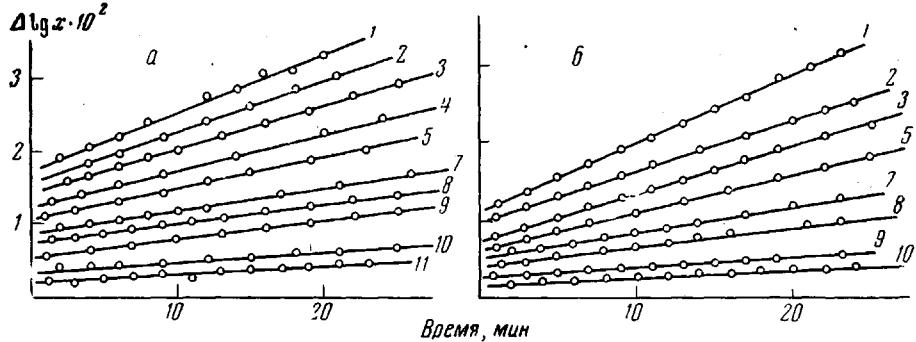


Рис. 3. Зависимость величины  $\Delta \lg x$  от времени для фракций ПАцН в бензоле: а — ПАцН-1, б — ПАцН-2

вольно значительную величину  $dn/dc = 0,09$ , поэтому при определении собственной оптической анизотропии молекул ПАцН вводили поправки на эффект макро- и микроформ [5]. В табл. 3 приведены значения характеристических вязкостей  $[\eta]$  в бромоформе, экспериментальные значения приведенного двойного лучепреломления  $(\Delta n/\Delta t)_{\text{эксп}}$  и вычисленные  $(\Delta n/\Delta t)_e = [\Delta n/g(\eta - \eta_0)]$ , соответствующие эффекту собственной анизотропии молекулярных цепей ПАцН (здесь  $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$  — напряжение сдвига,  $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкости раствора и растворителя соответственно). На рис. 5 кривая 1 изображает зависимость от молекулярного веса  $M$  собственного двойного лучепреломления  $(\Delta n/\Delta t)_e$  фракций ПАцН. Из рис. 5 следует отсутствие зависимости  $(\Delta n/\Delta t)_e$  от  $M$  в области больших и средних  $M$  и уменьшение величины  $(\Delta n/\Delta t)_e$ , когда молекулярные веса фракций становятся меньше  $10^5$ . На этом же рисунке дана зависимость от молекулярного веса собственного двойного лучепреломления поли- $\beta$ -винилнафталина (П- $\beta$ -ВН) (кривая 2).

Таблица 2

Гидродинамические характеристики для фракций образца ПАцН-2 в бензоле

Фракция, №	$M_{sd} \cdot 10^{-5}$	$[\eta] \cdot 10^{-2},$ $\text{дл/с}$	$D \cdot 10^7,$ $\text{см}^2/\text{сек}$	$S_o$ , ед. сведеб.	$A_o \cdot 10^{10},$ $\text{эрг/град}$
1	11,4	1,37	1,36	20,3	3,2
2	6,6	0,93	1,74	15,0	3,0
3	5,3	0,69	2,0	14,0	2,9
5	2,8	0,48	3,0	11,2	3,2
6	2,1	0,40	3,6	—	3,2
7	1,3	0,30	4,5	7,5	3,1
8	0,60	0,19	7,3	5,9	3,4
9	0,21	0,11	11,1	3,0	2,9
10	0,14	0,09	13,7	2,5	3,0

Среднее:  $3,1 \pm 0,1$

Молекулярные веса фракций образцов ПАцН рассчитаны по коэффициентам  $D$  и  $S$  с применением формулы Сведенберга. Удельный парциальный объем  $\bar{v}$  ПАцН в бензоле, определенный по методике [7] при 24°, равен 0,768 см/г. Полученные значения молекулярных весов даны в табл. 1 и 2 для образцов 1 и 2 соответственно.

### Обсуждение результатов

При фракционировании образцов полиаценафтилена был получен полимер-гомологический ряд с большим интервалом молекулярных весов от  $10^4$  до  $10^6$ .

На основе данных фракционирования — по весовой доле и молекулярным весам полученных фракций — были построены кривые молекулярно-

весового распределения (МВР) для каждого из исследованных образцов, которые приведены на рис. 6. Видно, что дифференциальные кривые МВР каждого образца характеризуются наличием пика (достаточно узкого для образца 2) в области высоких молекулярных весов. Положение максимумов кривых на оси абсцисс для обоих образцов практически одинаковое

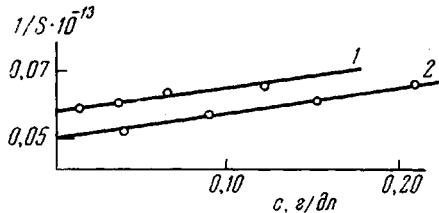


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость величины  $1/S$  от  $c$  для фракций 1 ПАцН-2 (1) и 2 ПАцН-1 (2)

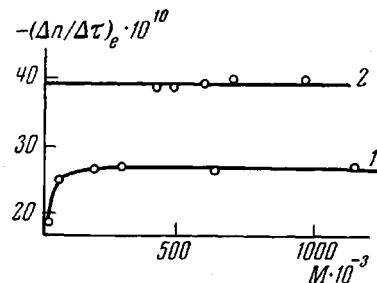


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость собственного приведенного двойного лучепреломления  $(\Delta n / \Delta \tau)_e$  от молекулярного веса для фракций в бромоформе образцов ПАцН (1) и П- $\beta$ -ВН (2)

(для ПАцН-1 при  $M \sim 5 \cdot 10^5$ , для ПАцН-2 при  $M \sim 5,5 \cdot 10^5$ ). Обе кривые имеют довольно широкое распределение в области средних и малых молекулярных весов.

На рис. 7 в двойном логарифмическом масштабе изображены зависимости от молекулярного веса  $M$  характеристических вязкостей  $[\eta]$ , коэффициентов диффузии  $D$  и седиментации  $S_0$  в бензоле. Экспериментальные

Таблица 3

$[\eta]$ ,  $\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau}\right)_{\text{эксп}}$  и  $\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau}\right)_e$  фракций ПАцН-1 и ПАцН-2  
в бромоформе

Образец	Фракция, №	$M_{sd} \cdot 10^{-5}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , $\text{дл/г}$	$\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau}\right)_{\text{эксп}} \cdot 10^{10}$	$\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau}\right)_e \cdot 10^{10}$
ПАцН-1	2	6,4	1,14	-17,4	-26,4
	5	1,9	0,45	-18,2	-26,5
	9	0,28	0,21	-12,1	-18,4
ПАцН-2	1	11,4	1,51	-16,9	-27,1
	5	2,8	0,78	-18,6	-27,2
	8	0,60	0,22	-18,0	-24,9

точки, соответствующие разным образцам ПАцН, в пределах разброса укладываются на одни и те же зависимости  $\lg [\eta]$ ,  $\lg D$  и  $\lg S_0$  от  $\lg M$ , которые описываются следующими уравнениями:

для  $10^4 < M < 9 \cdot 10^4$

$$[\eta] = 6,5 \cdot 10^{-2} M^{0,50} \quad (1)$$

$$D = 1,8 \cdot 10^{-4} M^{-0,50} \quad (2)$$

$$S_0 = 2,3 \cdot 10^{-15} M^{0,50} \quad (3)$$

для  $2 \cdot 10^6 < M < 10^6$

$$[\eta] = 7,4 \cdot 10^{-3} M^{0,70} \quad (4)$$

$$D = 3,0 \cdot 10^{-4} M^{-0,56} \quad (5)$$

$$S_0 = 4,4 \cdot 10^{-15} M^{0,44} \quad (6)$$

В интервале молекулярных весов от  $2 \cdot 10^5$  до  $10^6$  величина экспонента  $a = 0,70$  близка к значению  $a = 0,72$ , полученному для той же системы в работе [8]. Поскольку бензол не является θ-растворителем для ПАцН [8], отличие экспонентов  $a$ ,  $b$  и  $\gamma$  в уравнениях (4) — (6) от значения 0,5 в области высоких молекулярных весов определяются влиянием осмотического набухания клубка на размеры макромолекул ПАцН в бензole.

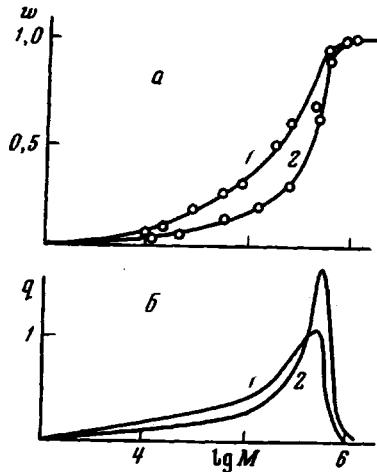


Рис. 6

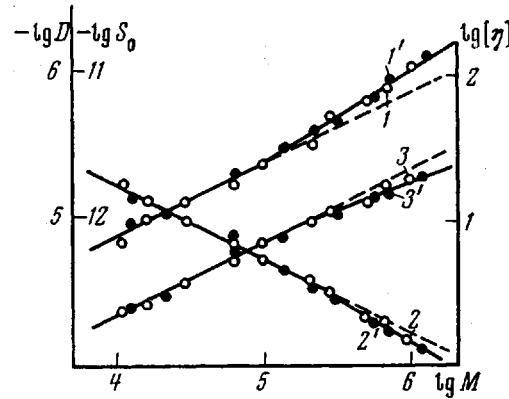


Рис. 7

Рис. 6. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые МВР ПАцН-1 (1) и ПАцН-2 (2)

Рис. 7. Зависимость  $\lg [\eta]$  (1, 1'),  $\lg D$  (2, 2') и  $\lg S_0$  (3, 3') от  $\lg M$  для фракций ПАцН-1 (1-3) и ПАцН-2 (1'-3')

Значения показателей  $a$ ,  $b$  и  $\gamma$ , равные 0,5, в области меньших  $M$  указывают на отсутствие объемных эффектов и сильное гидродинамическое взаимодействие в макромолекулах ПАцН небольших молекулярных весов ( $M < 9 \cdot 10^4$ ), включая область олигомеров. Такая «квазиидеальность» системы ПАцН — бензол в довольно широком диапазоне молекулярных весов в случае исследуемого полимера может быть обусловлена малой величиной

Таблица 4

Гидродинамические и оптические характеристики фракций П-β-ВИ

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , в бензole	$M_{sd} \cdot 10^{-5} *$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , в бромоформе	$(\frac{\Delta n}{\Delta \tau})_e \cdot 10^{10}$	$(a_s - a_0) \cdot 10^{25}$ , см <sup>3</sup>
3	1,15	9,55	1,28	-40,3	-450
5	0,93	6,92	1,01	-40,2	-450
8	0,80	5,89	0,85	-39,3	-440
9	0,71	4,79	0,75	-38,7	-440
10	0,62	4,17	0,62	-38,9	-440

Среднее: -440

\*  $M_{sd}$  определены по значениям  $[\eta]$  в бензole с использованием соответствующей формулы [18].

коэффициента  $B = 0,25 \cdot 10^{-7}$  [8], связывающего коэффициент объемного набухания  $a$  макромолекул с параметром термодинамического взаимодействия Флори  $\chi$  [9]

$$a = 1 + (\frac{2}{3})Z$$

$$Z = (\frac{3}{2}\pi)^{3/2}B(M_L/A)^{3/2}M^4$$

$$B = \bar{v}(1 - 2\chi_1)/V_1 N_A,$$

где  $M_L$  — молекулярный вес единицы контурной длины цепи,  $A$  — длина статистического сегмента Кунна,  $V_1$  — молекулярный объем растворителя,  $N_A$  — число Авогадро,  $\bar{v}$  — удельный парциальный объем полимера.

Вследствие малости величины  $B$  параметр исключенного объема  $Z$  молекул ПАцН в бензole медленно увеличивается с ростом молекулярного веса и достигает заметных значений лишь при достаточно больших  $M$  (больше  $9 \cdot 10^4$ ).

Практическое отсутствие эффекта гидродинамического протекания в макромолекулах ПАцН подтверждается выполнением равенства  $b = (a + 1) / 3$  и величиной диффузионной постоянной  $A_0$  (табл. 1 и 2).

Все изложенное выше позволяет моделировать макромолекулы ПАцН статистическими клубками с достаточной термодинамической гибкостью и сильным гидродинамическим взаимодействием в цепях.

Полученные гидродинамические данные были использованы для определения равновесной (скелетной) жесткости молекулярных цепей ПАцН, количественной мерой которой может служить величина  $A$  статистического сегмента Кунна. Поскольку для молекул ПАцН выполнено условие гидродинамической непротекаемости, для вычисления невозмущенных размеров молекул были использованы способы [1, 10, 11], в которых влияние объемных эффектов исключается экстраполяцией гидродинамических свойств на область предельно малых молекулярных весов.

На рис. 8 кривая 1 представляет построение [1] в зависимости от  $M^{1/2}$  величины

$$(1/DM^{1/2})(kT/P_0\eta_0) = (A\lambda/M_0)^{1/2} + 2BM^{1/2}, \quad (7)$$

где  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $P_0$  — постоянная трения, равная 5,2 [12],  $M_0 = 152$  — молекулярный вес мономерного звена,  $\lambda$  — его длина (в направлении основной цепи).

Обработка вискозиметрических данных изображена на том же рисунке кривой 2, характеризующей зависимость  $[\eta]/M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$ , которая определяется уравнением [11]

$$[\eta]/M^{1/2} = K_6 + 0,51BM^{1/2} \quad (8)$$

Равные нулю наклоны экспериментальных кривых  $(1/DM^{1/2}) \cdot (kT/P_0\eta_0) = f(M^{1/2})$  и  $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$  в области малых молекулярных весов ( $M < 10^5$ ) отражает «квазиидеальность» системы ПАцН — бензол. По мере увеличения  $M$  наклоны кривых возрастают, характеризуя отклонение растворов от идеальности за счет влияния объемных эффектов.

Пересечение кривой  $(1/DM^{1/2})(kT/P_0\eta_0) = f(M^{1/2})$  с осью ординат дает, согласно равенству (7), значение  $(A\lambda/M_0)^{1/2} = 7,9 \cdot 10^{-9}$ , откуда получаем величину  $A\lambda = 95$  ( $A$  и  $\lambda$  в  $\text{\AA}$ ).

Отрезок, отсекаемый кривой зависимости  $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$  на оси ординат, дает величину  $K_6 = [\eta_0]/M^{1/2} = \Phi_0(A\lambda/M_0)^{1/2} = 7,4 \cdot 10^{-4}$ , где  $[\eta_0]$  — характеристическая вязкость в  $\text{dl/g}$ , а  $\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{21} \text{ 1/моль}$  — коэффициент Флори в  $\theta$ -условиях. Подставляя это значение  $\Phi_0$ , получаем величину  $A\lambda = 63 \text{ \AA}^2$ , которая в 1,5 раза меньше значения, определенного из диффузионных данных. В связи с обсуждением возможных причин такого расхождения прежде всего следует обратить внимание на следующее обстоятельство. Из большого количества экспериментальных данных [3, 5, 14, 15] по поступательной диффузии и характеристической вязкости поли-

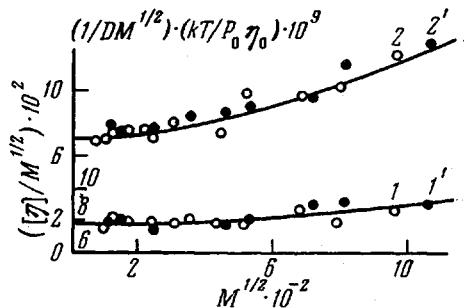


Рис. 8. Зависимость  $(1/DM^{1/2})(kT/P_0\eta_0)$  (1),  $[\eta]/M^{1/2}$  (2) от  $M^{1/2}$  для фракций ПАцН-1 (1, 2) и ПАцН-2 (1', 2')

мерных растворов, полученных в лаборатории Цветкова, следует, что в случае непротекаемых клубкообразных макромолекул диффузионный параметр

$$A_0 = D\eta_0 T^{-1} (M[\eta])^{1/3} = K P_0^{-1} \Phi_0^{1/3} \quad (9)$$

имеет заниженную величину по сравнению с теоретическим значением  $A_0 = 3,7 \cdot 10^{-10}$  эрг/град, полученным для  $\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{21}$  моль<sup>-1</sup> (в  $\theta$ -условиях) и  $P_0 = 5,2$ . Экспериментальное же значение параметра  $A_0$  для гибкоцепных полимеров колеблется около значения  $3,4 \cdot 10^{-10}$  эрг/град. Такая «заниженная» величина  $A_0$  может быть вызвана значениями  $\Phi_0$  и  $P_0$ , отличными от теоретических. Поскольку величина  $P_0$  мало зависит от модельных представлений, а теории поступательного трения макромолекул более совершенно разработаны,— теоретическое значение коэффициента  $P_0$  представляется более адекватным, нежели значение  $\Phi_0$ . Учитывая это значение,  $P_0 = 5,2$  согласно формуле (9), для гибкоцепных полимеров экспериментальному значению  $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-10}$  эрг/град должен соответствовать коэффициент Флори  $\Phi_0 = 2,1 \cdot 10^{21}$  моль<sup>-1</sup>. В случае полиаценафтилена средняя величина параметра  $A_0 = (3,1 \pm 0,1) 10^{-10}$  эрг/град (табл. 1 и 2). Считая  $P_0 = 5,2$ , получаем для данного полимера значение коэффициента  $\Phi_0 = 1,6 \cdot 10^{21}$  моль<sup>-1</sup>. Этот расчет подтверждается экспериментальной величиной  $\Phi_0 = 1,8 \cdot 10^{21}$  моль<sup>-1</sup>, полученной для ПАцН в работе [8] из измерений вязкости и светорассеяния в  $\theta$ -растворителе (дихлорэтан, 35°). Отметим, что аналогичное уменьшение коэффициента Флори (по сравнению с теоретическим значением  $2,8 \cdot 10^{21}$  моль<sup>-1</sup>) наблюдалось также для П- $\beta$ -ВН в  $\theta$ -растворителе (смесь толуола с декалином) [16].

Подставляя величину  $\Phi_0 = 1,8 \cdot 10^{21}$  моль<sup>-1</sup> для ПАцН в выражение для  $K_0$ , получаем  $A\lambda = 84 \text{ \AA}^2$ . Это значение достаточно хорошо согласуется с результатом, полученным из данных по диффузии.

Определение длины  $A$  сегмента Куна из найденных значений  $A\lambda$  требует знания проекции длины мономерного звена  $\lambda$  на направление основной цепи молекулы, что непосредственно связано с представлением о конформации последней.

Для выяснения вопроса о возможных конформациях цепей ПАцН были исследованы оптические свойства этого полимера с применением метода сравнения аналогичных структур [13—15].

Постоянство приведенного двойного лучепреломления  $[\Delta n / \Delta \tau]$  ПАцН в довольно широкой области больших молекулярных весов (от  $10^5$  до  $10^6$ ) дает право моделировать оптические свойства гауссовой цепью и применять для вычисления разности главных поляризуемостей сегмента (сегментной анизотропии) формулу Куна [17]:

$$\left( \frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right)_e = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45kTn_s} (\alpha_1 - \alpha_2),$$

где  $[\Delta n / \Delta \tau]_e$  — собственная величина приведенного двойного лучепреломления в области «насыщения» за вычетом эффектов макро- и микроформы. Ему соответствует значение сегментной анизотропии, равное  $\alpha_1 - \alpha_2 = -300 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Применяя метод сравнения аналогичных структур, целесообразно сопоставить оптическую анизотропию молекул ПАцН и П- $\beta$ -ВН. В том и другом случае собственная анизотропия отрицательна и имеет довольно большую величину, определяясь преимущественно разностью главных поляризуемостей нафтиловых циклов, расположенных под определенным углом к направлению основной цепи.

Нами была измерена сегментная анизотропия молекул П- $\beta$ -ВН в бромоформе ( $dn / dc \approx 0,02$ ), величина которой в интервале молекулярных весов от  $42 \cdot 10^4$  до  $96 \cdot 10^4$  постоянна и имеет среднее значение  $(\alpha_1 - \alpha_2)_{\text{П-}\beta\text{-ВН}} =$

$= -440 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Полученные экспериментальные данные для П- $\beta$ -ВН приведены в табл. 4 и на рис. 5 (кривая 2).

Поскольку сведения о конформации и жесткости цепей П- $\beta$ -ВН имеются в литературе [16], знание величины  $a_1 - a_2$  для П- $\beta$ -ВН позволяет вычислить оптическую анизотропию нафталиновых циклов  $\Delta b$  по формуле

$$(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{П-}\beta\text{-ВН}} = \Delta a_{\text{пз}} - \Delta b(1 - 3 \sin^2 \varphi) / 2, \quad (10)$$

где  $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{П-}\beta\text{-ВН}} = (a_1 - a_2)_{\text{П-}\beta\text{-ВН}} / s$  — анизотропия мономерного звена молекулы П- $\beta$ -ВН,  $s$  — число мономерных звеньев в сегменте,  $\Delta a_{\text{пз}}$  — анизотропия мономерного звена полиэтиленовой цепи (в той же конформации, что и рассматриваемая цепь),  $\varphi$  — угол, образуемый плоскостью нафталинового цикла с направлением основной цепи. Приписывая оптической анизотропии нафталинового цикла симметрию относительно нормали к его плоскости, получаем, что  $\Delta b = b_1 - b_2$ , где  $b_1$  и  $b_2$  — главные поляризуемости цикла в направлении нормали и в плоскости цикла соответственно.

Если молекула П- $\beta$ -ВН имеет в растворе конформацию плоской *транс*-цепи с жесткостью  $s = 15$  [16], и нафталиновые циклы расположены нормально к длине цепи ( $\varphi = 90^\circ$ ), тогда, полагая  $\Delta a_{\text{пз}} = 7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  [5], из равенства (10) получаем величину анизотропии цикла  $\Delta b_{\text{т.п.}} = -36,4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Если же макромолекулы П- $\beta$ -ВН имеют конформацию спиралей  $4_1$  (аналогично молекулам поли- $\alpha$ -винилнафталина [19]) с периодом идентичности 8,2 Å, тогда  $\lambda = 2,05 \text{ \AA}$ ,  $s = 22$  и  $\Delta a_{\text{пз}} = 5,8 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . В этом случае циклы расположены под углом  $\varphi = 70^\circ$  к оси спирали, и анизотропия их  $\Delta b_{4_1} = -31,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

В применении к ПАцН равенство (10) может быть переписано в виде

$$\frac{(a_1 - a_2)_{\text{ПАцН}}}{s_{\text{ПАцН}}} = \frac{7}{2,5} \lambda_{\text{ПАцН}} - \frac{1}{2} \Delta b(1 - 3 \sin^2 \varphi) \quad (11)$$

Здесь угол  $\varphi$  характеризует положение нафталиновых циклов в молекулах ПАцН.

Учитывая, что  $s = A / \lambda$ ;  $(A\lambda)_{\text{ПАцН}} = 95 \text{ \AA}^2$  — значение из диффузионных данных, и  $(a_1 - a_2)_{\text{ПАцН}} = -300 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ , равенство (11) примет вид ( $\lambda_{\text{ПАцН}} \equiv \lambda$ )

$$\text{для } \Delta b_{\text{т.п.}} = -36,4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3 - 150\lambda = 133 + 9A(1 - 3 \sin^2 \varphi); \quad (12)$$

$$\text{для } \Delta b_{4_1} = -31,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3 - 150\lambda = 133 + 8A(1 - 3 \sin^2 \varphi) \quad (13)$$

Эти уравнения связывают параметры  $\lambda$ ,  $A$  и  $\varphi$  в цепях ПАцН. Графическое их изображение дано на рис. 9 в виде зависимостей  $\lambda = f(\varphi)$  (кривая 1 для  $\Delta b_{\text{т.п.}}$  и кривая 2 для  $\Delta b_{4_1}$ ).

Итак, в соответствии с примененным методом сравнения аналогичных структур, макромолекулы ПАцН должны иметь такую конформацию, в которой углы  $\varphi$  между плоскостями нафталиновых циклов и направлением основной цепи и проекции  $\lambda$  длин мономерных единиц на это направление удовлетворяли бы зависимостям 1 и 2 рис. 8, т. е. уравнениям (12) или (13).

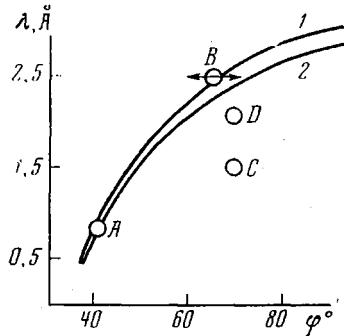
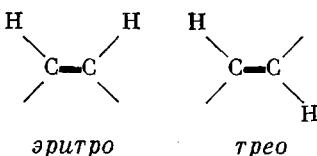


Рис. 9. Зависимость проекции мономерного звена цепей ПАцН  $\lambda$  от угла между плоскостью нафталинового цикла и направлением основной цепи  $\varphi$ , рассчитанная по методу сравнения аналогичных структур; для анизотропии мономерного звена П- $\beta$ -ВН в конформации плоской *транс*-цепи (1) и в конформации спирали  $4_1$  (2);  $A - D$  — см. текст

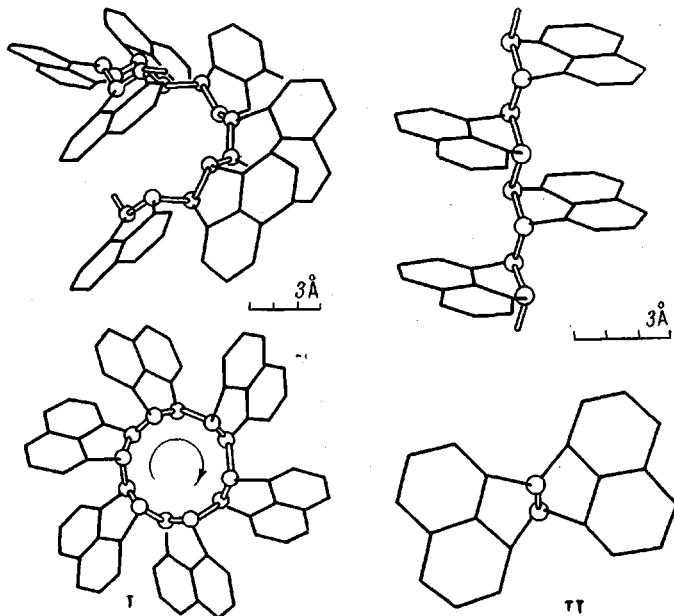
При полимеризации мономера аценафтилена в зависимости от *цис*- или *транс*-раскрытия двойной связи C=C (относительно плоскости цикла) возможно либо *эритро*-, либо *трео*-присоединение мономерных звеньев в макроцепи ПАцН (см. схему, где жирной линией обозначена проекция плоскости цикла, расположенного нормально плоскости чертежа)



При исследовании атомных моделей молекулярных цепей ПАцН, соответствующих различным типам *эритро*- или *трео*-конфигурации звеньев, оказалось, что плоская *эритро*-конфигурация мономерных единиц невозможна, поскольку нафтиловые циклы (в изо- или в синдиотактическом присоединении звеньев), располагаясь вдоль цепи, стерически мешают друг другу. Стерические помехи могут быть в принципе устранены в *эритро*-модели со строгим чередованием изо- и синдиотактического порядка в цепи. Однако в этом случае плоскости нафтиловых циклов расположены вдоль оси молекулы, чему должна соответствовать положительная анизотропия цепи — результат, противоречащий отрицательному знаку двойного лучепреломления, наблюдаемому на опыте. Таким образом, изучение оптических свойств позволяет сделать однозначный вывод о невозможности *эритро*-присоединения мономерных единиц в молекулах ПАцН, которое допускается в работе [8].

*Трео*-присоединение мономерных звеньев может приводить к построению следующих конформаций цепей ПАцН.

1. Минимальной деформации валентных углов связей, входящих в пятичленные циклы, соответствует конформация цепи ПАцН в виде спирали 6<sub>1</sub>(I)



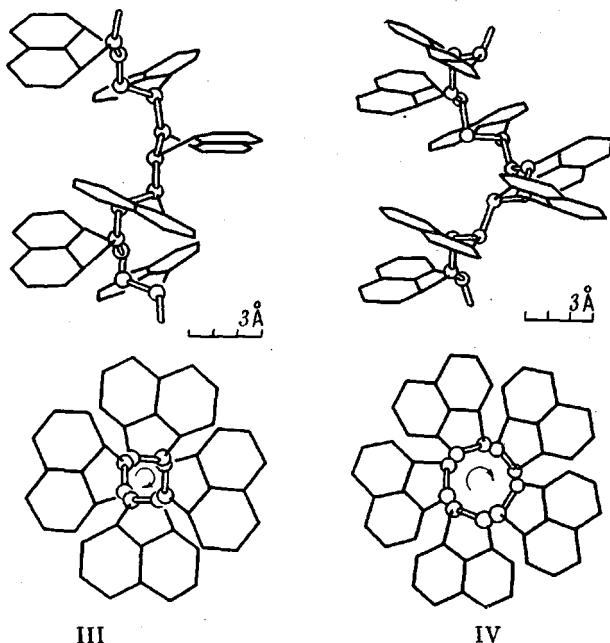
Из рассмотрения моделей такой спирали с различными периодами идентичности следует, что оптическим свойствам, наблюдаемым на опыте (т. е. уравнениям (11), (12) или кривым рис. 9), должна удовлетворять спираль

наиболее плотной упаковки  $6_1$  с периодом 5 Å. В этом случае нафталиновые циклы расположены под углами  $\phi = 41^\circ$  к оси спирали и  $\lambda = 0,83$  Å, чему на рис. 9 соответствует точка A. Однако такому значению  $\lambda$  должна соответствовать слишком большая скелетная жесткость цепи ПАцН: сегмент Куна должен иметь величину  $A \approx 110$  Å и содержать в себе  $s \approx 130$  мономерных звеньев, что противоречит гидродинамическим и оптическим свойствам молекул данного полимера. При такой жесткости цепи макромолекулы ПАцН должны были бы быть в значительной степени гидродинамически протекаемыми, и величина их сегментной анизотропии  $a_1 - a_2$  по крайней мере на порядок должна была бы превышать полученную нами величину. Кроме того, такая спираль является спиралью полипептидного типа, что несомненно с химическим строением молекул ПАцН, где отсутствуют водородные связи. Все изложенное выше делает сомнительной возможность существования молекул ПАцН в виде спирали  $6_1$ .

2. Конформация *транс*-цепи для молекул ПАцН может иметь место при условии значительной деформации валентных углов и допущении, что пятичленный цикл не является плоским. Из построения моделей следует, что изотактическое присоединение мономерных единиц не может иметь места из-за стерических препятствий. Однако возможна синдиотактическая конфигурация: соседние циклы расположены по разные стороны от плоскости основной *транс*-цепи (II).

Такой конформации *трео*-дисиндиотактической *транс*-цепи (нomenклатура Чатта [20]) соответствуют значения  $\lambda = 2,5$  Å;  $\phi \sim 60^\circ - 70^\circ$ , которые удовлетворительно согласуются с оптическими свойствами молекул ПАцН (точка B на рис. 9).

3. *Трео*-присоединение мономерных звеньев при полимеризации аценафтилена может приводить также вследствие поворотной изомерии к образованию спиралей типа  $4_1$  и  $5_1$  (III, IV соответственно)



(аналогично карбоценным полимерам) с периодами идентичности 8,2 и 7,5 Å соответственно. Однако конформация спирали  $5_1$  довольно плохо коррелирует с оптической анизотропией цепей ПАцН: на рис. 9 ей соответствует точка C. Возможность конформации в виде спирали  $4_1$  (точка D на рис. 9), по-видимому, не исключена, если ей будет соответствовать большей,

чем  $8,2 \text{ \AA}$ , период идентичности, либо если плоскость нафтиловых циклов составляет с осью спирали угол менее  $70^\circ$ .

Таким образом, на основании приведенных соображений можно сделать вывод, что наиболее вероятными конформациями молекулярных цепей ПАцН в растворе могут быть *трео*-дисиндиотактическая *транс*-цепь, либо спираль 4<sub>1</sub>.

В случае *трео*-дисиндиотактической *транс*-цепи  $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$  и величина сегмента Куна  $A_D^{\text{т.н}} = 38 \text{ \AA}$ , чему соответствует число мономерных звеньев в сегменте  $s_D^{\text{т.н}} = 15$  (из данных диффузии). Из данных по вязкости соответственно получаем  $A_n^{\text{т.н}} = 34 \text{ \AA}$  и  $s_n^{\text{т.н}} = 14$ .

Если имеет место конформация цепи в виде спирали 4<sub>1</sub> с  $\lambda \sim 2 \text{ \AA}$ , тогда  $A_n^{\text{4.1}} = 45 \text{ \AA}$  и  $A_n^{\text{4.1}} = 41 \text{ \AA}$  соответственно, и  $s_D^{\text{4.1}} = 22$  и  $s_n^{\text{4.1}} = 20$ .

Полученные размеры сегментов  $A$  и число мономерных звеньев в них  $s$  для макроцепей ПАцН вдвое превосходят аналогичные величины, характерные для обычных гибкоцепных полимеров, не имеющих циклов в основной цепи.

Это обстоятельство вполне соответствует тому факту, что в макромолекулах ПАцН только половина валентных связей главной цепи (связи с аценафтиленовыми циклами, естественно, не учитываются) может принимать участие в молекулярном вращении, определяя тем самым равновесную гибкость полимерной цепи. Таким образом, определенная из экспериментальных данных по диффузии и вязкости скелетная жесткость (гибкость) молекулярных цепей ПАцН в растворе находится в хорошем соответствии с их полулестничной структурой.

### Выводы

1. Исследованы гидродинамические и оптические свойства ряда фракций двух образцов полиаценафтилена (ПАцН) в широком интервале молекулярных весов ( $10^4 - 10^6$ ).

2. Получены уравнения, связывающие значения характеристической вязкости, коэффициентов диффузии и седиментации в бензole с молекулярным весом  $M$ . В области  $M$  от  $10^4$  до  $9 \cdot 10^4$  показатели степени при  $M$  в этих уравнениях  $a = b = \gamma = 0,5$ , что указывает на отсутствие объемных эффектов и сильное гидродинамическое взаимодействие в макромолекулах ПАцН небольших молекулярных весов. Отличие экспонентов  $a$ ,  $b$  и  $\gamma$  от 0,5 в области  $2 \cdot 10^5 < M < 10^6$  вызвано влиянием осмотического набухания клубка на размеры молекул ПАцН. Отсутствие эффекта гидродинамического протекания в макромолекулах ПАцН в этом интервале  $M$  подтверждается выполнением равенства  $b = (a + 1)/3$  и величиной диффузионной постоянной  $A_0$ .

3. Построены дифференциальные и интегральные кривые молекулярно-весового распределения (МВР) обоих образцов ПАцН. Кривые МВР характеризуются широким распределением по  $M$ .

4. Из измерений двойного лучепреломления в потоке растворов ПАцН в бромоформе (с учетом эффектов макро- и микроформы) определена сегментная анизотропия молекулы ПАцН  $a_1 - a_2 = -300 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

5. Из анализа динамооптических данных с использованием метода сравнения аналогичных структур следует, что наиболее вероятными конформациями молекулярных цепей ПАцН в растворе являются *трео*-дисиндиотактическая *транс*-цепь либо спираль 4<sub>1</sub>. Напротив, конформации цепи ПАцН, связанные с *эритро*-присоединением звеньев, невозможны, поскольку противоречат отрицательному знаку оптической анизотропии.

6. Проведена количественная оценка скелетной жесткости макромолекул ПАцН, характеризуемая длиной сегмента Куна  $A$  и числом  $s$  мономерных звеньев в сегменте:  $A = 38 \text{ \AA}$ ,  $s = 15$  для конформации *трео*-дисиндиотактической *транс*-цепи и  $A = 45 \text{ \AA}$ ,  $s = 22$  для конформации спирали 4<sub>1</sub>.

Полученные значения вдвое превосходят аналогичные величины для обычных гибкоцепных полимеров, что находится в хорошем соответствии с полулестничной структурой цепей ПАцН.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР  
Институт нефтехимического  
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию  
15 V 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Успехи химии, **38**, 1647, 1969.
2. В. Н. Цветков, К. А. Андреанов, И. Н. Штеникова, Е. Л. Виноградов, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., **A9**, 3, 1967; **A10**, 547, 1968.
3. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Т. В. Шереметева, И. Н. Штеникова, Г. А. Ларина, Г. А. Фомин, П. Н. Лавренко, Л. И. Годунова, Высокомолек. соед., **A9**, 1682, 1967; **A10**, 903, 1968.
4. L. Utracki, N. Eliezer, R. Simha, J. Polymer Sci., **B5**, 137, 1967.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
6. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 1575, 1962; **A9**, 1249, 1967.
7. T. Svedberg, K. O. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
8. J. Moacanin, A. Rembaum, R. K. Laudenslager, R. Adler, J. Macromol. Sci., **A1**, 1497, 1967.
9. M. Fixman, J. Chem. Phys., **23**, 1656, 1955; **36**, 3123, 1962.
10. J. M. G. Cowie, S. Bywater, Polymer, **6**, 197, 1965.
11. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., **C1**, 137, 1963.
12. M. Kurata, H. Jamakawa, J. Phys. Soc. Japan, **13**, 94, 1958; J. Chem. Phys., **29**, 311, 1958.
13. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., **2**, 1176, 1960; **6**, 297, 1964.
14. В. Н. Цветков, Р. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Высокомолек. соед., **A9**, 349, 1967.
15. В. Н. Цветков, Н. Н. Куприянова, Г. В. Тарасова, П. Н. Лавренко, И. И. Мигунова, Высокомолек. соед., **A12**, 1974, 1970.
16. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., **A12**, 272, 1970.
17. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, **26**, 1394, 1943.
18. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Френкель, О. В. Фомичева, А. Г. Жузе, Высокомолек. соед., **4**, 540, 1962.
19. P. Corradini, P. Ganis, Supplemento del Nuovo Cimento, 1960, № 4, 104.
20. M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreaux, H. Mark, Makromolek. Chem., **82**, 1, 1965.

---

## CONFORMATIONAL PROPERTIES AND RIGIDITY OF POLYACENAPHTHYLENE MACROMOLECULES IN SOLUTIONS

V. N. Tsvetkov, M. G. Vitovskaya, P. N. Lavrenko,  
E. N. Zakharova, I. F. Gavrilenko, N. N. Stefanovskaya

### Summary

The hydrodynamic and optical properties of a number of PAcN fractions have been studied within a wide molecular weight range ( $10^4$ – $10^6$ ). The equations have been derived relating the values of intrinsic viscosities, diffusion and sedimentation constants in benzene to molecular weight. Analysis of the dynamooptical data for PAcN solutions has led to the conclusion that the most probable conformations of molecular chains in solutions are treo-di-syndiotactic trans-chain or helix 4<sub>t</sub>. The skeleton rigidity of PAcN molecules evaluated from the hydrodynamic properties is twice as high as the rigidity of usual flexible-chain polymers. This fact is in good agreement with the semi-ladder structure of molecules of the polymer studied.

---