

УДК 541.64 : 532.5.539.107

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИ-[2,5-(4',4"-ДИФЕНИЛЕНФТАЛИД)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА]**

**Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, С. В. Виноградова,
Д. Р. Тур**

Выявление взаимосвязи между строением циклоцепных полимеров и равновесной гибкостью макромолекул и их гидродинамическими свойствами явилось целью данного исследования. Качественной мерой равновесной гибкости молекулярной цепи может служить длина статистического сегмента Куна A [1] или персистентная длина цепи $a = A / 2$ [2], которые могут быть определены из гидродинамических свойств растворов — характеристической вязкости $[\eta]$, коэффициента диффузии D_0 , константы седиментации S_0 , второго вириального коэффициента A_2 .

Как известно [3—6], введение в полимерную цепь ароматических карбоциклов, в частности бензольных, не приводит к увеличению термодинамической жесткости цепи при условии, что эти циклы чередуются со сложноэфирной связью: невозмущенные размеры макромолекулярных клубков поликарбонатов и полиарилатов практически не отличаются от таковых для алифатических полимеров. Сегмент Куна для них находится в пределах 18—20 Å.

Мы исследовали термодинамическую жесткость макромолекул поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксациазола], отличающихся от названных выше полимеров тем, что в основной цепи место эфирной связи занято 1,3,4-оксациазольным циклом [7].

Для оценки конформационных параметров в данной работе использованы результаты измерения \bar{M}_w , $[\eta]$, S_0 и A_2 узких фракций исследуемого полимера. Полидисперсность фракций \bar{M}_w / \bar{M}_n колебалась в пределах 1,15—1,34 [8].

Таблица 1

**Характеристика фракций поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксациазола]
и параметр A_0**

Фракция, №	$[\eta]_{\text{ТХЭ}},$ мл/г	$[\eta]_{\text{ДМАЦ}},$ мл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4,$ мл/г	$S_0 \cdot 10^{13},$ $\text{см} / \text{сек} \cdot \text{дин}$	$A_0 \cdot 10^{10},$ $\text{эр} / \text{град}$
1	16,0	14,0	8,50	78,0	1,45	21,4
2	36,0	27,0	36,0	36,8	2,10	14,9
4	59,0	47,0	57,0	21,2	2,50	15,7
7	87,0	55,0	118,0	8,2	2,85	11,6
10	100,0	71,0	167,0	4,4	3,20	11,2
16	149,0	92,0	225,0	3,5	3,70	11,7
20	203,0	112,0	330,0	1,6	4,45	11,5
22	259,0	129,0	493,0	0,9	4,95	10,3
23	286,0	175,0	800,0	0,5	6,05	10,1
25	312,0	191,0	855,0	0,5	6,50	10,0

Экспериментальная часть

Синтез и фракционирование поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола], а также измерение \bar{M}_w , $[\eta]$, S_0 осуществляли по методикам, приведенным в работе [8]. В качестве растворителей для измерения вязкости растворов фракций применяли тетрахлорэтан (ТХЭ) и диметилацетамид (ДМАЦ), для измерения \bar{M}_w и S_0 применяли ДМАЦ. Все измерения проводили при $20 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Время истечения чистого растворителя составляло 100—120 сек. Характеристики отдельных фракций пред-

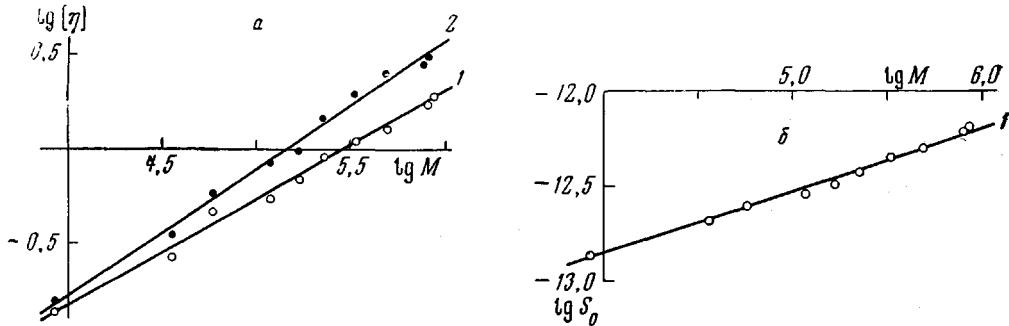


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ (а) и $\lg S_0$ (б) от $\lg M$ в ДМАЦ (1) и ТХЭ (2)

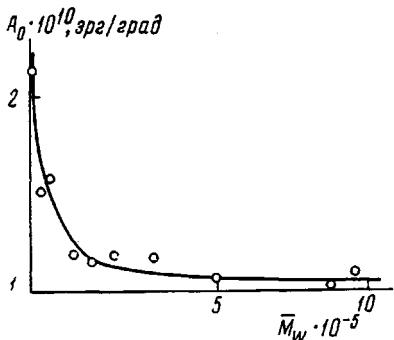


Рис. 2

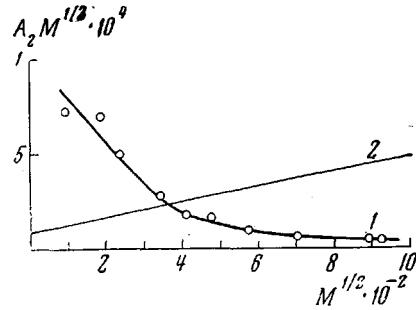


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость параметра Цветкова A_0 (уравнение (3)) от \bar{M}_w

Рис. 3. Зависимость A_2 от $M^{1/2}$ (уравнение (4)) для поли-[2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола (1) и полистирола [11] (2)

ставлены в табл. 1. Проверку влияния скорости сдвига на значения $[\eta]$ осуществляли в трех различных вискозиметрах, со временами истечения чистого растворителя 62, 129 и 197 сек. Результаты измерений приведены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, $[\eta]$ даже последних, наиболее высокомолекулярных фракций, полученные по результатам измерений вязкости растворов при трех различных временах истечения чистого растворителя, практически совпадают. Это говорит об отсутствии влияния скорости сдвига на значения $[\eta]$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены в двойных логарифмических координатах зависимости $[\eta]$ в ТХЭ и ДМАЦ и S_0 в ДМАЦ от \bar{M}_w , которым соответствуют уравнения $[\eta] = K_n M^a$ (1) и $S_0 = K_s M^{(1-b)}$ (2) со следующими значениями параметров: в ДМАЦ $K_n = 7,74 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,57 \pm 0,01$; $K_s = 7,2 \cdot 10^{-15}$, $(1-b) = 0,3 \pm 0,005$ и в ТХЭ $K_n = 4,00 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,66 \pm 0,01$.

Из этих данных и табл. 1 видно, что разница между значениями $[\eta]$ в этих двух растворителях заметно возрастает по мере увеличения молекулярного веса, т. е., очевидно, что влияние эффекта исключенного объема (дальнодействия) на гидродинамические свойства макромолекул исследуемого полимера проявляется в заметной степени. Это характерно для

гибких макромолекул. Кроме того, показатель степени a в уравнении Марка — Хаувинка в обоих растворителях (0,57 и 0,66) также характерен для гибких макромолекул [9].

С другой стороны, как следует из сопоставления значений показателей степени a и v в уравнениях (1) и (2) в исследованной области молекулярных весов не соблюдается равенство $v = 1/3(a + 1)$. Этот факт указывает на то, что макромолекулы исследуемого полимера не образуют в растворе непротекаемых клубков, характерных для гибких макромолекул [9]. Более информативную картину изменения проницаемости в пределах исследованных молекулярных весов дает зависимость параметра Цветкова A_0 от M

$$A_0 = R \frac{S_0 \eta_0 [\eta]^{1/3}}{(1 - \bar{v}_p) \cdot M^{2/3}}, \quad (3)$$

где R — газовая постоянная, η_0 — вязкость растворителя в сантиметрах, \bar{v} — удельный парциальный объем полимера в ДМАЦ, равный $0,6869 \text{ см}^3/\text{г}^3$, ρ — плотность растворителя, равная $0,9435 \text{ г}/\text{см}^3$ (рис. 2). Как известно

[10], величина этого параметра зависит от проницаемости макромолекулярных клубков и для полностью непротекаемых клубков является величиной постоянной, не зависящей от молекулярного веса. Существующие теории дают разные значения асимптоты, к которой стремится A_0 при $M \rightarrow \infty$, однако, основным выводом этих теорий является то, что постоянство A_0 в широком интервале молекулярных весов может служить критерием непроницаемости клубков. Из рис. 2 видно, что для исследуемого полимера параметр A_0 зависит от \bar{M}_w во всей области исследованных молекулярных весов, т. е. фракции попадают в область перехода от сильно проницаемых частиц (первые три фракции) к частично проницаемым, где параметр A_0 меняется уже не столь значительно.

Еще одним практически независимым критерием непротекаемости макромолекулярных клубков может служить зависимость A_2 от M [11]

$$A_2 M^{1/2} = 1,65 \cdot 10^{23} (\bar{h}_0^2 / M)^{3/2} + 0,968 \cdot 10^{23} B \cdot M^{1/2}, \quad (4)$$

где \bar{h}_0^2 — средний квадрат расстояний между концами полимерной цепи, B — параметр термодинамического взаимодействия полимер — растворитель.

Для большинства линейных полимеров, которые образуют в растворе гауссовые непротекаемые клубки, эта зависимость имеет линейный характер с положительным наклоном прямой. На рис. 3 в качестве примера приведена эта зависимость для полистирола (кривая 2) [11]. Полученная нами зависимость A_2 от M для исследуемого полимера, как видно из рис. 3 (кривая 1), имеет нелинейный характер с отрицательным наклоном. Такая зависимость, как показали Сотобаячи и Уберрайтер [12], характерна для линейных полимеров, где возможна протекаемость.

Таким образом, независимые экспериментальные критерии дают вполне убедительные свидетельства того, что клубки исследуемых макромолекул полимеров циклоцепного строения в рамках существующих теорий растворов полимеров могут рассматриваться как проницаемые. Это свойство

Таблица 2

Значения $[\eta]$ некоторых фракций при различных временах истечения чистого растворителя

Фракция,	$[\eta]_{\text{ТХЭ}}$ при временах истечения чистого растворителя (дл/г)		
	62 сек.	129 сек.	197 сек.
25	3,24	3,12	3,18
24	2,92	2,94	2,88
21	2,28	2,24	2,24
16	1,47	1,49	1,47
4	0,59	0,59	0,58

принципиально отличает их гидродинамические свойства от свойств макромолекул с алифатическим строением цепи.

Наши предположения о частичной протекаемости макромолекулярных клубков исследуемого полимера находятся в некоторой аналогии с результатами исследований поликарбоната *n,n'*-дифенилолпропана, проведенных Берри с сотрудниками [3]. Из данных этой работы следует, что для полимеров, содержащих ароматические кольца в цепи, зависимость $[\eta]$ от M в

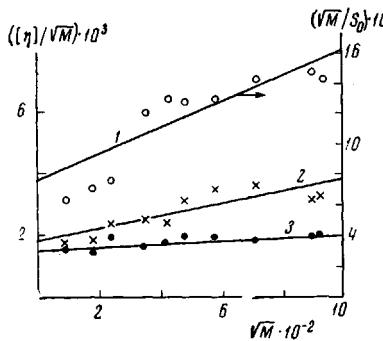


Рис. 4. Зависимость $[\eta] / \sqrt{M}$ от \sqrt{M} (уравнение (5) в ДМАЦ (3)) и ТХЭ (2) и \sqrt{M} / S_0 от \sqrt{M} (уравнение (6)) в ДМАЦ (1)

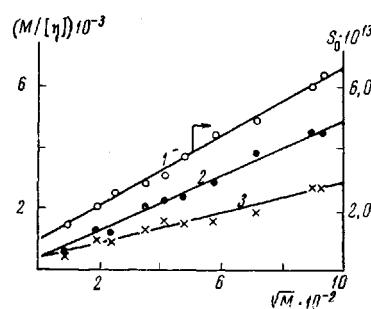


Рис. 5. Зависимость $M / [\eta]$ (уравнение (7)) в ДМАЦ (2) и ТХЭ (3) и S_0 от \sqrt{M} (уравнение (8)) в ДМАЦ (1)

θ -условиях описывается уравнением Марка — Хаувинка с показателем степени $a > 0,5$. Это может быть следствием пегауссового характера распределения звеньев в клубке и (или) частичной проницаемости клубка.

Отклонения от свойств гауссовых клубков из-за конечных размеров цепи проявляются, как правило, в области малых молекулярных весов и исчезают при возрастании M . Напротив, отклонения, обусловленные даль-

Таблица 3

Параметры равновесной жесткости и диаметры макромолекул поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксациазола]

Метод расчета	Растворитель	$(\bar{h}_d^2/M) \text{ Å}^2/\text{гмоль}$	$A, \text{ Å}$	$d, \text{ Å}$
Фиксман — Штокмайер [14]	ДМАЦ	0,668	19,0	—
Кирквуд — Райзман (по $[\eta]$) [18]	ДМАЦ	0,752	21,4	—
Кирквуд — Райзман (по $[\eta]$) [18]	ТХЭ	0,845	24,0	—
Кун — Хирст (по $[\eta]$) [17]	ДМАЦ	1,280	36,4	—
Кун — Хирст (по $[\eta]$) [17]	ТХЭ	0,863	24,6	6
Кови [15]	ДМАЦ	1,240	35,3	8
Кирквуд — Райзман (по S_0) [18]	»	0,638	18,3	—
Хирст [17]	»	2,72	77,8	—
		3,25	93,0	0,06

под действием, т. е. эффектом исключенного объема, возрастают с ростом M и потому особенно проявляются в области больших молекулярных весов [13]. Поскольку современная теория гидродинамических свойств растворов полимеров не дает способов определения конформационных параметров при одновременном воздействии на гидродинамические свойства клубков перечисленных эффектов, то строго говоря, оценить значения конформационных параметров по данным исследования гидродинамических свойств растворов в нашем случае не представляется возможным.

Если моделировать поведение макромолекул в растворе гауссовыми клубками, то влияние объемных эффектов может быть исключено экстраполяцией по уравнению Фиксмана — Штокмайера [14]

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{1/2} \cdot \Phi_0 + 0,51 \cdot \Phi_0 B M^{1/2} \quad (5)$$

и по уравнению Кови [15]

$$\frac{M^{1/2}}{S_0} \cdot \frac{(1 - \bar{v}\rho)}{N_A \eta_0 P_0} = \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{1/2} + 0,2 B M^{1/2}, \quad (6)$$

где Φ_0 и P_0 — соответственно постоянные Флори [19] и Кирквуда [18].

На рис. 4 приведены графики зависимости $[\eta]/M^{1/2}$ и $M^{1/2}/S_0$ от $M^{1/2}$ для исследуемого полимера, отвечающие уравнениям (5) и (6), из которых рассчитаны A (табл. 3).

Однако, для цепей конечной длины экстраполяция по этому методу может привести к получению пониженных значений сегмента Куна, поскольку для них параметр $(\bar{h}_0^2/M) < (\bar{h}_0^2/M)_{\text{ассимп}}$ [16], и уменьшается с уменьшением M . Учитывая сказанное, а также проницаемость клубков, для оценки равновесной жесткости цепи целесообразно использование теории гидродинамических свойств червеобразных цепей, разработанной Куном, Штокмайером и Хирстом [17]

$$\begin{aligned} \frac{M}{[\eta]} = \Phi_0^{-1} & \left\{ \left(\frac{M}{\bar{h}_0^2} \right)^{1/2} M^{1/2} + \right. \\ & + 0,93 \left[\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right] \cdot \\ & \cdot \left. \left(\frac{M}{\bar{h}_0^2} \right)^2 A^{-1} \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} S_0 = \frac{1,843(1 - \bar{v}\rho)}{3\pi\eta_0 N_A} & \left(\frac{M}{\bar{h}_0^2} \right)^{1/2} + \\ & + \frac{(1 - \bar{v}\rho)}{3\pi N_A \eta_0} \left(\frac{M}{\bar{h}_0^2} \right) \cdot \\ & \cdot \left[\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где d — диаметр полимерной цепи.

На рис. 5 приведены соответствующие прямые, из которых были рассчитаны параметры невозмущенных размеров исследуемого полимера (табл. 3). Экстраполяция по этим уравнениям позволяет, кроме того, рассчитать диаметр макромолекул d .

Кроме того, для расчета параметров невозмущенных размеров мы использовали теорию полупроницаемых гауссовых клубков, разработанную Кирквудом и Райзманом [18]

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{[\eta]}{M^{1/2}} \right) = \frac{(6\pi^3)^{1/2} \cdot N_A \cdot x \cdot F(x) \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{1/2}}{3600}, \quad (9)$$

где $x \cdot F(x)$ — функция протекаемости, равная 1,259 при полной непроте-

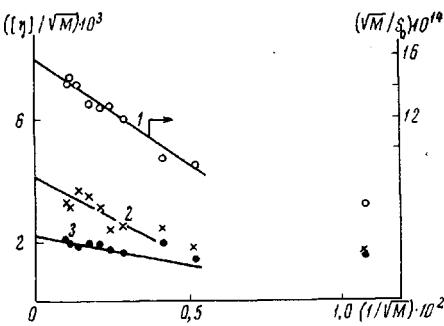


Рис. 6. Зависимость $[\eta]/\sqrt{M}$ (уравнение (9)) в ДМАЦ (3) и ТХЭ (2) и \sqrt{M}/S_0 от $1/\sqrt{M}$ (уравнение (10)) в ДМАЦ (1)

каемости согласно [19].

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{S_0}{M^{\frac{1}{2}}} \right) = \frac{(1 - \bar{v} \rho)}{N_A P_0 \eta_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (10)$$

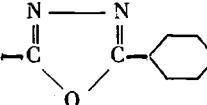
По начальному наклону прямых на рис. 6 были определены (\bar{h}_0^2 / M) и, соответственно, A . В табл. 3 приведены эти значения, рассчитанные по уравнениям (5) — (10).

Как видно из табл. 3, наиболее низкие значения длины A для исследуемого полимера получены в том случае, когда отклонения от гауссовой статистики отнесены за счет взаимодействия дальнего порядка, и предполагается, что эффект протекания отсутствует (экстраполяция по Фиксману — Штокмайеру и Кови). В этом случае для исследуемого полимера значения A приблизительно такие же, как и для алифатических полимеров [3]. Однако в разных растворителях эта величина оказалась несколько различной (19 и 21,5 Å). Если учесть, что расчет по Кирквуду — Райзману (уравнения (10) и (11)) имеет в виду экстраполяцию экстремальных данных в сторону $M \rightarrow \infty$, т. е. в область непроницаемых гауссовых клубков, то нам представляется наиболее близким к истинному результат, полученный этим методом расчета. В этом случае сегмент Куна равен 24 Å. Такую же величину дал и метод расчета по Хирсту.

Необъяснимой в рамках существующих теорий остается разница в величинах куновского сегмента при расчете последнего по вискозиметрическим и седиментационным данным (табл. 3). Такое же различие этих параметров получили Цветков с сотрудниками для полималеинимидов [20—22], причем авторы отдают предпочтение результатам, полученным из измерений поступательного трения. Мы не можем этого сделать, так как значения (\bar{h}_0^2 / M) , полученные по данным седиментации для различных моделей макромолекулярного клубка, резко различны между собой и намного превышают результаты расчета невозмущенных размеров по $[\eta]$. Кроме того, значение d , равное 0,06 Å, рассчитанное по данным седиментации, неправдоподобно мало. Тогда как эта величина, рассчитанная из вискозиметрических данных (6—8 Å) близка к реальному диаметру, определяемому размером бензольного кольца.

Значения A , рассчитанные по данным вискозиметрических измерений в соответствии с уравнениями (5), (7) (9), мало различаются между собой (19 и 24 Å соответственно). Учитывая сравнительно небольшое отклонение величины a от 0,5 в ДМАЦ, такой результат не является неожиданным: вблизи θ -условий существующие теории, основанные на различных моделях, сближаются.

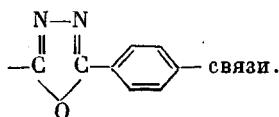
Изложенные в данной работе результаты исследований позволяют, как нам кажется, утверждать, что исследованный полимер проявляет в растворе ряд специфических особенностей, которым при современном состоянии теории растворов нельзя дать количественной характеристики. Это, во-первых, частичная проницаемость клубков, во-вторых, влияние объемных эффектов на свойства макромолекулярного клубка и, в-третьих, незначительное превышение реальных размеров клубка, рассчитанных из экспериментальных данных, относительно размеров его при свободном вращении звеньев ($A_{cb} = 15,6$ Å)*.

* Расчет A_{cb} при допущении, что существует свободное вращение вокруг связи
 был произведен нами согласно [23, 24].

Такой специфический характер поведения макромолекул исследуемого полимера в растворе обусловлен, очевидно, особым строением макромолекулярной цепи, содержащей ароматические и псевдоароматические циклы.

Выводы

- Исследованы гидродинамические свойства растворов поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] в диметилацетамиде и тетрахлорэтане.
- Рассчитаны параметры равновесной жесткости макромолекул, исходя из данных измерения характеристической вязкости, константы седиментации и молекулярного веса.
- Показано, что на свойства растворов исследуемого полимера оказывают влияние как объемные эффекты, так и частичная протекаемость макромолекулярных клубков.
- Найдено, что параметры равновесной жесткости, рассчитанные по $[\eta]$, мало отличаются от таковых при допущении свободного вращения вокруг



Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

- W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchneg, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, **25**, 100, 1951.
- G. Porod, *Monatsch. Chem.*, **80**, 251, 1949.
- G. Веггу, Н. Номига, К. Г. Маухау, *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2, 1, 1967.
- С. А. Павлова, Диссертация, 1970.
- В. М. Меньшов, Диссертация, 1971.
- В. В. Коршак, С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Г. И. Тимофеева, Высокомолек. соед., **A9**, 2624, 1967.
- J. R. Sauer, H. J. Huisgen, H. J. Stiggle, *Tetrahedron*, **11**, 241, 1960.
- С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Д. Шаропи, Высокомолек. соед., **A13**, 2643, 1971.
- С. Я. Френкель, Успехи физ. н., **53**, 161, 1954.
- В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, изд-во «Наука», 1964, стр. 405.
- M. Kurata, M. Fukatsu, H. Sotobajashi, H. Jamakawa, *J. Chem. Phys.*, **41**, 139, 1964.
- H. Sotobajashi, K. Uebelreiter, *Z. Elektrochem.*, **66**, 538, 1962.
- В. Н. Цветков, Успехи химии, **38**, 1674, 1969.
- W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, **C1**, 137, 1963.
- J. M. G. Cowie, S. Buwater, *Polymer*, **6**, 197, 1965.
- D. A. Brandt, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2788, 1965.
- J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1423, 1962; **38**, 1062, 1963.
- J. G. Kirkwood, J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, **16**, 565, 1948.
- P. L. Aege, C. S. Gardner, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1545, 1955.
- В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Г. А. Фомина, П. Н. Лавренко, И. Н. Штеникова, Т. В. Шереметьева, Л. И. Годунова, Высокомолек. соед., **A9**, 1682, 1967.
- В. Н. Цветков, Н. Н. Куприянова, Г. В. Тарасова, П. Н. Лавренко, И. И. Мигунова, Высокомолек. соед., **A12**, 1974, 1970.
- М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, А. И. Годунова, Т. В. Шереметьева, Высокомолек. соед., **A10**, 903, 1968.
- М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
- A. D. Williams, P. J. Flory, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 1945, 1968.

HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF POLY-[2,5-(4', 4"-DIPHENYLENE PHTHALIDE)-1, 3, 4-OXADIAZOLES]

G. I. Timofeeva, S. A. Pavlova, S. V. Vinogradova, D. R. Tur

Summary

The parameters of unperturbed dimensions of macromolecular coils have been calculated on the basis of an investigation of the hydrodynamic properties of narrow fractions of poly-[2,5-(4',4"-diphenylene phthalide)-1,3,4-oxadiazole]. It has been found that the polymer investigated shows in solution some specific features, such as the presence of volume effects with simultaneous free-draining properties. The dimensions calculated from viscosity are close to those obtained under the assumption of free rotation

