

УДК 541.64:577.394

**РАВНОВЕСНАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ ГИБКОСТЬ МОЛЕКУЛ  
ПОЛИМЕРА ЦЕТИЛОВОГО ЭФИРА  
*n*-МЕТАКРИЛИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

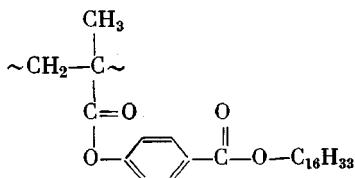
***B. Н. Цветков, И. Н. Штениникова, Е. И. Рюмцев,  
Н. В. Погодина, Г. Ф. Колбина, Е. В. Корнеева,  
П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Ю. Б. Америк,  
А. А. Батурина***

Полимер цетилового эфира *n*-метакрилилоксibenзойной кислоты (ПЦЭМ) исследован методами диффузии, седиментации, вискозиметрии и двойного лучепреломления в потоке и в электрическом поле.

Получены соотношения, связывающие характеристическую вязкость  $[\eta]$ , коэффициенты диффузии  $D$  и седиментации  $S_0$  с молекулярной массой  $M$ :  $[\eta] = 3,3 \cdot 10^{-3} M^{0.8}$ ;  $D = 3,3 \cdot 10^{-4} M^{-0.6}$ ;  $S_0 = 8,1 \cdot 10^{-15} M^{0.4}$ . Определены экспериментально величины оптической анизотропии сегмента  $\alpha_1 - \alpha_2 = -440 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ , мономерного звена  $a_1 - a_2 = -18 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  и дипольный момент сегмента  $\mu_s = 7,5 \text{ дебая}$ . Показано, что молекула ПЦЭМ в электрическом поле ведет себя как кинетически гибкая цепь, однако при этом величина кинетического сегмента цепи значительно превосходит размеры мономерного звена, что, очевидно, является следствием ориентационного взаимодействия между боковыми группами.

В ряде исследований [1–5], посвященных изучению конформации и свойств гребнеобразных макромолекул, было показано [2, 4], что наличие взаимодействия в боковых группах приводит к появлению высокой внутримолекулярной упорядоченности. Возникновение этого ориентационно-полярного порядка в боковых группах обусловлено в первую очередь наличием в боковых цепных радикалах групп, способных к образованию жидкокристаллического нематического порядка.

В настоящей работе исследуются конформационные свойства макромолекул цетилового эфира *n*-метакрилилоксibenзойной кислоты (ПЦЭМ). В молекулах этого полимера также длинные боковые группы, но в отличие от ранее изученных полимеров фенилметакрилилового эфира цетилоксibenзойной кислоты (ПМФЭЦ) [2, 4, 5], содержащего сдвоенные фенильные ядра, в боковых цепях ПЦЭМ имеется только одно бензольное кольцо. Мономерное звено его имеет следующую формулу:



Синтез цетилового эфира *n*-метакрилилоксibenзойной кислоты (ЦЭМ) проводили следующим образом. *n*-Метакрилилоксibenзойную кислоту синтезировали и очищали по методике, приведенной в работе [6]. ЦЭМ получали взаимодействием хлорангидрида *n*-метакрилилоксibenзойной кислоты с цетиловым спиртом. Образующийся ЦЭМ растворяли в бензole, и раствор пропускали через колонку, заполненную активной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Бензольный раствор очищенного ЦЭМ упаривали на роторном испарителе,

после чего ЦЭМ дополнительно перекристаллизовывали в смеси метанол – ацетон; температура плавления ЦЭМ 40°.

ПЦЭМ получали фотополимеризацией ЦЭМ в массе при 100°. Полученный ПЦЭМ растворяли в бензole и осаждали в смеси метанол – ацетон, а затем переосаждали в метаноле. Полимер был расфракционирован методом дробного осаждения из 2%-ного раствора в бензole метанолом. Полученные фракции были исследованы методами седиментации-диффузии, вискозиметрии и двойного лучепреломления в потоке и в электрическом поле.

Характеристические вязкости  $[\eta]$  фракций ПЦЭМ определяли в капиллярном вискозиметре в тетрахлорметане (таблица).

**Гидродинамические, оптические и электрооптические характеристики фракций ПЦЭМ в тетрахлорметане \***

| $[\eta] \cdot 10^{-2}$ ,<br>$\frac{\partial A}{\partial c}$ | $D \cdot 10^7$ | $-S_0 \cdot 10^{13}$ | $M \cdot 10^{-5}$ | $-\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$ | $-\frac{[n]_e}{[\eta]} \cdot 10^{10}$ | $-K \cdot 10^{10}$ |
|---|----------------|----------------------|-------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| 1,40  | 1,46           | 16,5                 | 5,00              | 32,0                                | 35,2                                  | 0,50               |
| 1,00  | 1,60           | 16,7                 | 4,30              | 32,0                                | 36,0                                  | 0,48               |
| 0,80  | 1,90           | 13,5                 | 3,10              | 32,5                                | 36,0                                  | 0,70               |
| 0,43  | 2,53           | 9,8                  | 1,70              | 31,0                                | 34,6                                  | 0,39               |
| 0,37  | 3,10           | 8,8                  | 1,25              | 30,0                                | 33,0                                  | 0,48               |
| 0,31  | 4,20           | 8,8                  | 0,92              | 26,0                                | 28,7                                  | 0,40               |
| 0,30  | 4,15           | 7,1                  | 0,76              | 25,5                                | 27,8                                  | —                  |
| 0,21  | 4,55           | 5,5                  | 0,53              | 21,0                                | 23,3                                  | —                  |
| 0,15  | 4,80           | 5,3                  | 0,49              | 19,0                                | 21,9                                  | 0,35               |
| 0,07  | 7,35           | 2,7                  | 0,16              | 20,0                                | 22,0                                  | —                  |

\* Все величины даны в системе СГС.

Для определения молекулярных масс  $M$  выполнены измерения коэффициентов поступательной диффузии  $D$  и коэффициентов флотации  $S_0$  фракций (поскольку плотность полимера  $\rho_p < \rho_p$  – плотности растворителя). Величины  $D$  определяли на поляризационном диффузометре [7] по методу площадей и максимальных ординат. Инкремент показателя преломления системы полимер – тетрахлорметан, равный 0,074  $\text{см}^3/\text{г}$ , позволил при использовании диффузионной кюветы длиной 3 см проводить опыты в области концентраций полимера  $c \leq 0,05-10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ . Экстраполированные на нулевую концентрацию полимера величины  $D$  представлены в таблице. Коэффициенты  $S_0$  измеряли по максимуму седиментационных диаграмм на ультрацентрифуге 3170 МОМ (Венгрия) при скорости вращения ротора 35 000 об/мин в интервале концентраций  $0,07 \cdot 10^{-2} \leq c \leq 0,2 \cdot 10^{-2}$ . Молекулярные массы фракций ПЦЭМ, определенные по величинам  $D$  и  $S_0$  и удельному парциальному объему  $v = 0,973 \text{ см}^3/\text{г}$ , приведены в таблице.

Двойное лучепреломление в потоке  $\Delta n$  исследовали в трехсанитметровом динамопотометре с внутренним ротором и величиной зазора между ротором и статором  $\Delta R = 0,029 \text{ см}$ . Такие параметры прибора позволили производить надежные измерения  $\Delta n$  в растворах в тетрахлорметане в интервале градиентов скорости потока  $g = -200-3000 \text{ сек}^{-1}$ , не нарушая условия ламинарности потока.

Для каждой фракции проводили измерения зависимости  $\Delta n$  от  $g$  и концентрации раствора  $c$ . В таблице приведены величины приведенного двойного лучепреломления

$$[\eta]/[\eta] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} [\Delta n/gc\eta_0]/[\eta]$$

полученные экстраполяцией на нулевой градиент  $g$  и нулевую концентрацию раствора ( $\eta_0$  – вязкость растворителя).

Для тех же растворов в тетрахлорметане исследовали двойное лучепреломление в электрическом поле.

Измерения проводили визуальным методом, описанным ранее [8]. Использовали компенсатор Брейса с разностью хода 0,025 волны. Применили стеклянную ячейку Керра с титановыми электродами, зазор между которыми составлял 0,48 мм; длина электродов по ходу светового луча 30 мм. Использовали постоянные и синусоидальные электрические поля в диапазоне частот 20–50 кГц и в области разности потенциалов до 4 кв. Концентрации исследованных растворов полимеров лежали в пределах  $7 \cdot 10^{-2}-1 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ . Все измерения проводили при 21°.

В растворах исследованных фракций ПЦЭМ было обнаружено отрицательное по знаку двойное лучепреломление  $\Delta n$ , пропорциональное квадрату напряженности электрического поля  $E^2$  в соответствии с выполнением закона Керра. Концентрационные зависимости удельных постоянных Керра  $K = \Delta n/cE^2$  в области концентраций до  $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$  практически отсутствовали. Из таблицы видно, что значения удельных

констант Керра в ряду молекулярных масс практически постоянные. В исследованной области радиочастот дисперсия эффекта Керра не обнаружена. Были проведены также измерения эффекта Керра в растворах мономера ПЦЭМ в  $\text{CCl}_4$ . Электротрикосос двойное лучепреломление, вносимое растворенным мономером, оказалось положительным по знаку, а соответствующая постоянная Керра  $K=0,15 \cdot 10^{-10}$  единиц  $CGSE$ .

На рис. 1 представлена в двойном логарифмическом масштабе связь характеристических вязкостей, коэффициентов поступательной диффузии и флотации с молекулярными массами исследованных фракций ПЦЭМ.

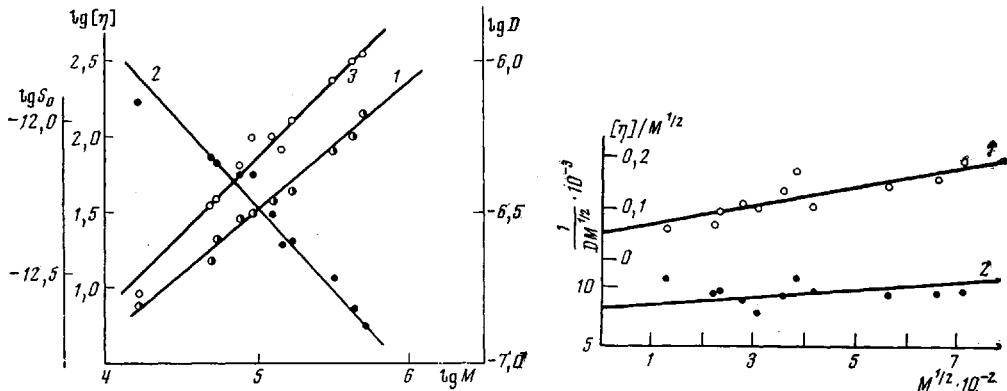


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\lg[\eta]$  (1),  $\lg D$  (2) и  $\lg S_0$  (3) от  $\lg M$  для фракций ПЦЭМ в тетрахлорметане

Рис. 2. Зависимость величин  $[\eta]/M^{1/2}$  (1) и  $1/DM^{1/2}$  (2) от  $M^{1/2}$  для фракций ПЦЭМ в тетрахлорметане

Рис. 2

Эти зависимости описываются соотношениями  $[\eta]=3,3 \cdot 10^{-3} M^{0.8}$ ;  $D=3,3 \cdot 10^{-4} M^{-0.60}$ ;  $S_0=8,1 \cdot 10^{-15} M^{0.4}$ , показатели степени которых 0,8 и 0,60 характерны для полимерных молекул в термодинамически хороших растворителях.

Это позволяет оценить равновесную жесткость макромолекул ПЦЭМ, характеризуемую размером сегмента Куна  $A$  или числом мономерных звеньев в сегменте  $s$ , согласно теориям [1, 9, 10], учитывающим зависимость поступательного и вращательного (вязкость) трения молекул от молекулярной массы в термодинамически «хороших» растворителях. Из рис. 2, на котором приведены зависимости  $1/DM^{1/2}$  и  $[\eta]/M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$ , видно, что отсекаемые по оси ординат отрезки дают среднее значение для  $A=64 \pm 10 \text{ \AA}$  и  $s=26 \pm 3$  соответственно. Величина  $A$  втрое превосходит соответствующие размеры для типичных гибкоцепных полимеров с умеренными по величине боковыми радикалами и хорошо коррелирует с величинами, полученными для большого числа ранее исследованных гребнеобразных полимеров [1–5]. Этот результат показывает, что наличие длинных цепных боковых групп в макромолекуле вызывает возрастание равновесной жесткости гребнеобразной макромолекулы. Характер взаимодействия этих цепных групп и их химическое строение находят отражение в оптических и электрооптических свойствах исследуемых макромолекул.

Для растворов всех фракций ПЦЭМ обнаружено большое по абсолютной величине и отрицательное по знаку двойное лучепреломление в потоке. Отрицательное двойное лучепреломление характерно для макромолекул гребнеобразного типа [1–4] и определяется строением цепной боковой группы, поляризуемость которой в направлении, перпендикулярном основной цепи, значительно превосходит ее поляризуемость в направлении цепи.

По абсолютной величине значение приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  для фракций ПЦЭМ в исследованном интервале молекулярных масс не остается постоянным. Это обстоятельство может быть вызвано влиянием эффекта макроформы [11], зависящего от  $M$ , поскольку инкремент показателя преломления исследуемой системы полимер – растворитель отличен от нуля, и молекулярные массы фракций достаточно велики.

Оценка эффекта макроформы [11], выполненная с использованием экспериментальных значений  $M$ ,  $[\eta]$  фракций, инкремента показателя преломления  $dn/dc$  и константы Флори  $\Phi=2,8 \cdot 10^{23}$ , позволила определить суммарную сегментную анизотропию молекул ПЦЭМ – величину  $[n]_e/[\eta]$ . Однако из рис. 3 видно, что и величина  $[n]_e/[\eta]$  не постоянна, она не-

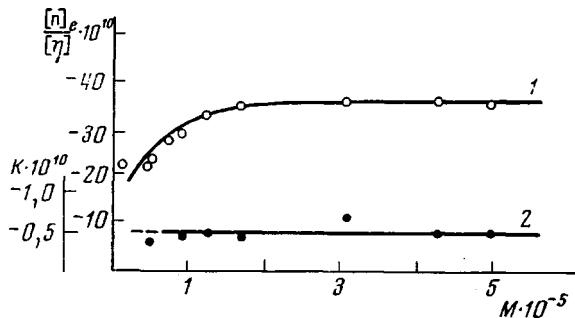


Рис. 3. Зависимость  $[n]_e/[\eta]$  (1) и  $K$  (2) от молекулярной массы фракций ПЦЭМ в тетрахлорметане

сколько убывает в области  $M < 1,0 \cdot 10^5$ . Это означает некоторое отклонение оптических свойств молекул ПЦЭМ от свойств гауссовых клубков [11] в области, где макромолекула содержит уже меньше 5–7 сегментов.

Использование предельного значения  $([n]_e/[\eta])_\infty$ , не зависящего от молекулярной массы, позволяет определить оптическую анизотропию статистического сегмента Куна, согласно формуле [12]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{45 n_s k T}{4 \pi (n_s^2 + 2)^2} \left( \frac{[n]_e}{[\eta]} \right)_\infty, \quad (1)$$

где  $n_s = 1,463$  – показатель преломления используемого растворителя,  $k$  и  $T$  – константа Больцмана и абсолютная температура.

Оптическая анизотропия сегмента для молекул ПЦЭМ  $\alpha_1 - \alpha_2 = -445 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  и соответственно оптическая анизотропия мономерного звена  $a_{||} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2)/s = -18 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Величина  $a_{||} - a_{\perp}$  ПЦЭМ значительно превосходит оптическую анизотропию молекул полицитилметакрилата [1] и практически совпадает с величиной  $a_{||} - a_{\perp}$  для ПС [11], что определяется наличием бензольного кольца в цепной боковой группе. Однако величина  $a_{||} - a_{\perp}$  ПЦЭМ в 7–8 раз меньше значения  $a_{||} - a_{\perp}$ , найденного для ПМФЭЦ [2], что указывает на отсутствие в боковых цепях ПЦЭМ столь высокого ориентационного порядка, который характерен для кристаллоподобных молекул ПМФЭЦ.

Значения  $K$  для ПЦЭМ (таблица) близки по порядку абсолютной величины к значению  $K$  для мономера ЦЭМ в тетрахлорметане, так же как и для других низкомолекулярных жидкостей со структурой молекул, сходной со структурой боковых групп ПЦЭМ (аморфно-жидкий параазоксианизол – ПАА) [8, 13]. Однако если для растворов мономера ЦЭМ и для ПАА постоянная Керра положительна в соответствии с тем, что дипольные моменты их молекул наклонены к продольной оси молекулы под сравнительно небольшим углом, то постоянная Керра ПЦЭМ отрицательна, так же как и для ПМФЭЦ [2], т. е. совпадает по знаку с двойным лучепре-

ломлением в потоке того же раствора. Это означает, что боковые группы ПЦЭМ в электрическом поле ориентируются своими продольными осями нормально к полю (в противоположность молекулам мономера ЦЭМ и ПАА), и, следовательно, эта ориентация не является вполне свободной, а коррелирована с ориентацией основной цепи.

С другой стороны, отсутствие низкочастотной дисперсии эффекта Керра в растворах ПЦЭМ даже для высокомолекулярных фракций означает, что наблюдаемое двойное лучепреломление не может происходить по механизму вращения молекулы как целого, но должно включать в себя деформационный механизм [14]. На это же указывает отсутствие зависимости постоянной Керра от молекулярной массы, что видно из рис. 3.

Таким образом, наблюдаемое в растворах ПЦЭМ электрическое двойное лучепреломление следует рассматривать как результат «мелкомасштабной» (сегментальной) ориентации основной цепи макромолекулы в электрическом поле за счет продольной составляющей дипольных моментов ее сегментов (а следовательно, и мономерных звеньев).

В соответствии с этим для количественного описания явления мы можем применить выражение постоянной Керра для раствора полимерных цепей в гауссовой области [15]

$$K = \frac{2\pi N_A (\epsilon^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)}{2025 n_s (kT)^2} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\mu_s^2}{M_s}, \quad (2)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная растворителя;  $N_A$  — число Авогадро;  $\mu_s$  — составляющая дипольного момента сегмента макромолекулы в направлении цепи;  $M_s = M_0 s$  — молекулярная масса сегмента макромолекулы,  $M_0$  — молекулярная масса мономерного звена.

Сопоставляя формулу (1) с (2), получаем

$$\frac{\mu_s^2}{M_s} = \frac{90 k T K}{N_A (\epsilon + 2)^2 [n]/[\eta]} \quad (3)$$

Используя экспериментально найденные значения  $M_s = 10750$ ,  $K = -0.5 \cdot 10^{-10}$ ,  $[n]/[\eta] = -32 \cdot 10^{-10}$ , находим по формуле (3)  $\mu_s \approx 7.5$  дебая. Эта величина значительно превосходит дипольный момент, который можно ожидать для мономерного звена ПЦЭМ. Последнее обстоятельство является прямым указанием на то, что кинетической единицей, ориентирующейся в электрическом поле, в рассматриваемом случае является сегмент молекулярной цепи ПЦЭМ, содержащий значительное число мономерных звеньев в отличие от ситуации, которая имеет место для типичных гибкоцепных полимеров [16]. Полученная величина  $\mu_s$  приводит к вполне разумному значению продольной составляющей мономерного диполя  $\mu_0 = \mu_s/s \approx 0.3$  дебая.

Таким образом, в рассматриваемом случае мы имеем пример цепной молекулы ПЦЭМ, которая в электрическом поле ведет себя как кинетически гибкая цепь, ориентирующаяся по деформационному механизму, путем сегментального движения. Однако при этом величина кинетического сегмента цепи значительно превосходит размеры мономерного звена, что, очевидно, является следствием ориентационного взаимодействия между боковыми группами цепи, так же, как это имеет место в молекулах ПМФЭЦ [2]. В то же время подвижность кинетических сегментов в случае ПЦЭМ значительно выше, а их размеры значительно меньше, чем у ПМФЭЦ, поскольку строение боковых групп второго полимера ближе к нематогенным структурам (два фенильных цикла) [17], чем в случае ПЦЭМ (одно кольцо в боковой группе). Именно этим объясняется отсутствие низкочастотной дисперсии эффекта Керра в растворах ПЦЭМ — явления, которое отчетливо наблюдается в растворах ПМФЭЦ [2].

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Ниграи, Высокомолек. соед., А11, 349, 1969.
2. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А11, 2528, 1969.
3. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., А14, 1737, 1972.
4. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, Е. В. Корнеева, Б. А. Кренцель, Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Высокомолек. соед., А15, 2158, 2270, 1973.
5. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. И. Охрименко, Н. А. Михайлова, А. А. Батурина, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А15, 2570, 1973.
6. А. А. Батурина, Диссертация, 1973.
7. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физ., 21, 701, 1951.
8. В. Н. Цветков, В. А. Маринин, Ж. эксперим. и теорет. физ., 18, 641, 1948.
9. J. H. G. Covie, S. Bywater, Polymer, 6, 197, 1965.
10. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
11. В. Н. Цветков, В. Э. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
12. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.
13. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Докл. АН СССР, 176, 382, 1967.
14. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А16, 944, 1974.
15. В. Н. Цветков, Док. АН СССР, 205, 328, 1972.
16. Н. В. Погодина, Диссертация, 1975.
17. G. W. Gray, Molecular Structure a. the properties of liquid crystals. London — New York, 1962.