

УДК 541.64:535:532.5

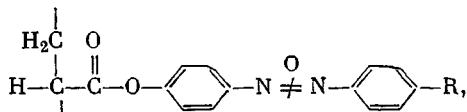
ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАКРИЛОИЛАЗОКСИБЕНЗОЛОВ

Павлов Г. М., Корнеева Е. В., Гармонова Т. И.,
Харди Д., Нимраи К.

Изучены равновесная жесткость и оптическая анизотропия двух гребнеобразных полимеров, содержащих азоксибензильные группы в боковых цепях. Показано, что повышенное взаимодействие боковых групп приводит к увеличению равновесной жесткости и оптической анизотропии, однако области внутримолекулярного жидкокристаллического порядка не обнаруживаются.

Поведение макромолекул гребнеобразных полимеров во многом определяется природой боковых цепей, вариация которых является одним из методов модификации полимеров. Макромолекулы полимеров этого типа обнаруживают повышенную степень внутримолекулярной упорядоченности в боковых группах [1]. Когда боковые цепи представляют собой соединения, способные к образованию жидкокристаллического порядка, степень внутримолекулярной упорядоченности в некоторых случаях уникально высока [2].

В данной работе исследуются полимеры, имеющие следующее химическое строение:



где R=H — поли-*n*-акрилоилазоксибензол (I); R=(CH₂)₃-CH₃ — поли-*n*-бутил-*n*-акрилоилазоксибензол (II).

Боковые радикалы этих макромолекул содержат азоксибензильные группы, являющиеся основной частью структуры многих веществ, способных к образованию мезофазы [3], например *n*-азоксианизола.

Образцы, синтезированные [4] в НИИ пластмассовой промышленности (Будапешт), были расфракционированы методом дробного осаждения гептаном из 1%-ного раствора в хлороформе *.

Вязкость и диффузию растворов фракций в тетрахлорэтане ($\eta_D = 1,4924$; $\rho_0 = 1,557 \text{ г/см}^3$; $\eta_0 = 1,565 \text{ см}^3/\text{г}$) исследовали при 27°. Инкремент показателя преломления полимера I — $dn/dc = 0,17 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, полимера II — $0,14 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$. Парциальный удельный объем полимера I, определенный цикнометрически, $\bar{v} = 0,75 \text{ см}^3/\text{г}$, полимера II — $0,83 \text{ см}^3/\text{г}$. Вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре с временем течения растворителя 89 сек. Поступательную диффузию исследовали в поляризационном диффузометре в трехсанитметровой кювете [5]; коэффициент поступательной диффузии D рассчитывали методом максимальных ординат и площадей. Продолжительность диффузионных экспериментов составляла 20—40 час. Принимая во внимание малую величину молекулярных масс M исследованных фракций, значения D , определенные при $c = 0,06 \text{ г/дл}$, можно принять совпадающими с их значениями при $c \rightarrow 0$.

* В экспериментальной части принимали участие А. А. Бойков и А. С. Бондаренко.

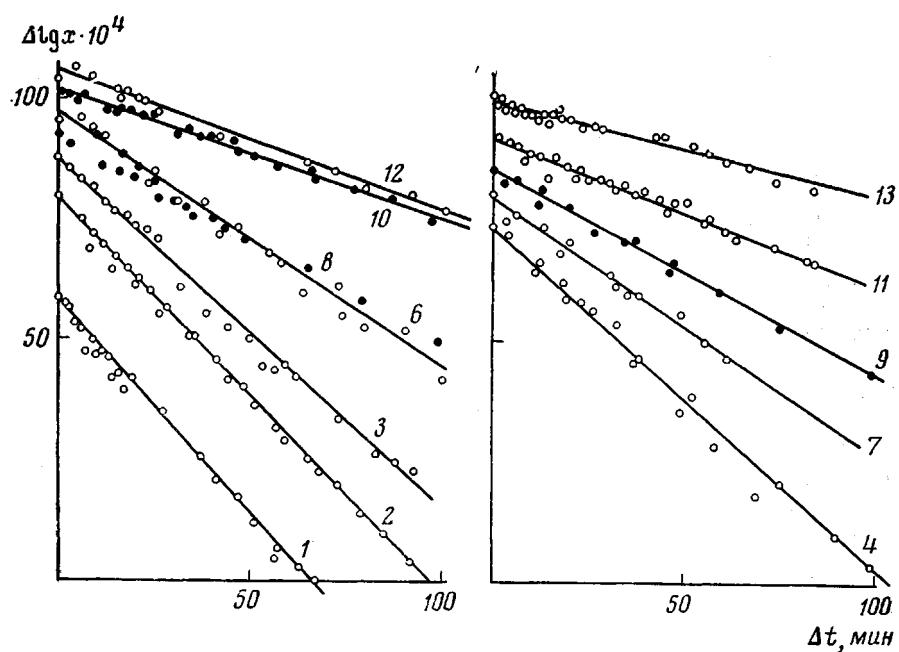


Рис. 1. Зависимость $\Delta \lg x$ от времени для фракций полимера I. Номера у кривых соответствуют номерам фракций в таблице

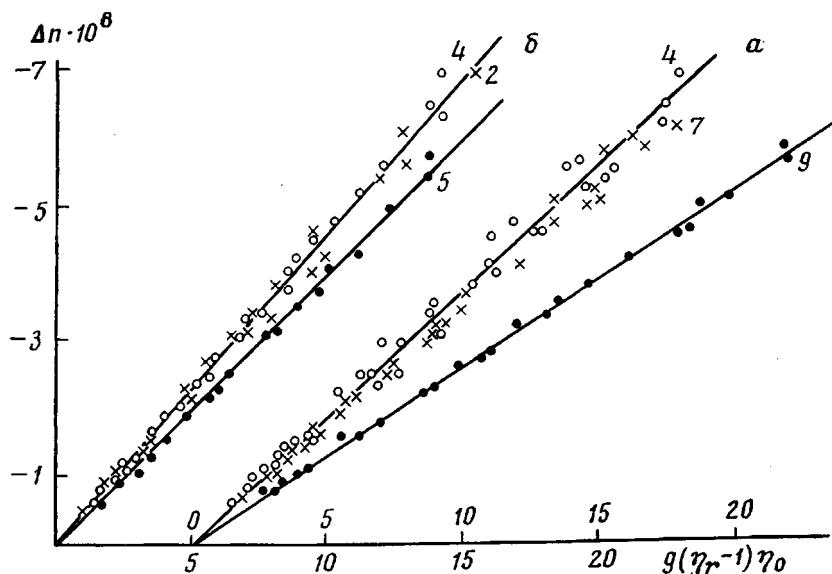


Рис. 2. Зависимость двойного лучепреломления от напряжения сдвига для фракций 4, 7, 9 полимера I (a) и фракций 2, 4, 5 полимера II (б) в растворах бромоформа

Седиментационный анализ выполняли на аналитической ультрацентрифуге G-120 (МОМ, Венгрия), снабженной интерферометрической приставкой [6], при скорости вращения ротора 37 000 об/мин и фиксированной комнатной температуре в тетрахлорэтане (ТХЭ). Опыты проводили в кювете с двухсекторным капиллярным полиамидным вкладышем. Граница образовывалась насыщанием раствора на растворитель. Для надежного определения малых коэффициентов флотации использовали сменные пары шпатов с двоением 0,2 и 1,0 м.м., первые из которых позволяли надежно фиксировать положение седиментационной границы в начале опыта, последнее — в конце. Продолжительность седиментационных опытов 70—110 мин; при этом

седиментационная граница смещалась к мениску в среднем на 1,5–2 мм. Коэффициенты флотации $-S$ рассчитывали из построения $\Delta \lg x = f(t)$, где x — ордината максимума интерференционных кривых, t — время флотации (рис. 1). Зависимость $\Delta \lg x$ от t обрабатывалась методом наименьших квадратов с доверительным интервалом 67%. Погрешность определения S не превышала 5% в отдельном эксперименте. S измеряли при $c=0,08–0,18$ г/дл; было установлено, что S не зависит от c в этом интервале концентраций.

Дисперсия седиментационной границы Δ^2 линейно зависит от t , т. е. обусловлена диффузионным расширением [6]. Коэффициенты диффузии, оцененные по Δ^2 с точностью порядка 30%, совпадают с D , определенными из независимых экспериментов. Хотя сами коэффициенты седиментации малы по абсолютной величине, для данной системы полимер — растворитель коэффициент седиментации, как будет показано ниже, максимально чувствителен к изменению молекулярной массы ($S \sim M^{0,5}$). Это дает основание для их использования при расчете молекулярных масс по формуле Сведберга. При этом S приводили к температуре 27°, рассчитывая характеристический коэффициент седиментации по формуле: $[S] = S_1 \eta_0 / (1 - \bar{v} \rho_0) = S_2 \eta_0 / (1 - \bar{v} \rho_0)$, полагая \bar{v} постоянным, а для η_0 и ρ_0 брали измеренные нами значения при соответствующих температурах. Погрешность определения M составляла 10–15%.

Динамическое двойное лучепреломление растворов фракций измеряли в трехсанитметровом приборе с внутренним ротором и с зазором 0,3 мм на визуальной установке. Растворителями являлись бромоформ ($n_0 = 1,59$) и ТХЭ. Величины двойного лучепреломления растворов фракций I и II в бромоформе в зависимости от напряжений сдвига $\Delta t = g \eta_0 (\eta_r - 1)$ представлены на рис. 2 (g — градиент скорости потока, η_r — относительная вязкость раствора).

Гидродинамические свойства и равновесная жесткость макромолекул. По данным фракционирования и значениям M_{sp} фракций построены интегральные распределения исходных образцов в весовом усреднении (рис. 3), которые характеризуются параметрами: $M_z/M_w = 1,3$; $M_w/M_n = 1,6$ для I и $M_z/M_w = 1,05$, $M_w/M_n = 1,1$ для II.

В изученной области молекулярных масс гидродинамические характеристики $[\eta]$, D , S следующим образом связаны с M : $[\eta] = K_\eta M^{0,50}$; $-S = K_S M^{0,50}$; $D = K_D M^{-0,50}$, где коэффициенты $K_\eta = 7,7 \cdot 10^{-2}$, $K_D = 6,9 \cdot 10^{-5}$, $K_S = 5,25 \cdot 10^{-16}$ для I и $K_\eta = 6,7 \cdot 10^{-2}$, $K_D = 7,1 \cdot 10^{-5}$, $K_S = 7,9 \cdot 10^{-16}$ для II.

Полученные значения экспонент $a=b=0,5$ результат того, что измерения проводили в области малых степеней полимеризации Z , при этом эффект исключенного объема проявляется слабо. Поэтому для интерпретации гидродинамических свойств в зависимости от M (или Z) можно привлечь теории гидродинамического поведения червеобразных цепей, не возмущенных объемными эффектами [7–9]. Например, на рис. 4 представлено построение DZ от $Z^{1/2}$, согласно теории [7]. Точки лежат около прямой, проходящей через начало координат. Это означает, что член, описывающий протекание, практически равен нулю. Таким образом, гидродинамические свойства изученных молекул соответствуют свойствам непротекаемых гауссовых клубков. Поскольку член, описывающий протекание, равен нулю, то формулы [8, 9] превращаются в случае вязкости в формулу Флори [10]: $[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M} = \Phi \left(\frac{A}{M_L} \right)^{1/2} M^{1/2}$, а в случае поступательного трения — в формулу Кирквуда — Райзмана [11] для предельного случая большого гидродинамического взаимодействия:

$$f = \frac{kT}{D} = \frac{M(1-\bar{v}_p)}{SN_A} = P\eta_0(\bar{h}^2)^{1/2} = P\eta_0 \left(\frac{A}{M_L} \right)^{1/2} M^{1/2}$$

Эти формулы позволяют связать наклон прямых рис. 4 и 5 с длиной статистического сегмента Куна A (M_L — масса на единицу длины, k — постоянная Больцмана).

Из вискозиметрических данных (рис. 5), используя теоретическое значение параметра Флори $\Phi = 2,86 \cdot 10^{23}$ [12], получаем длину сегмента Куна $A_n = 45$ Å. Из данных по поступательному трению ($P=5, 11$) следует $A_n = 60$ Å. Некоторое расхождение в величинах жесткости, получаемых из вискозиметрии и поступательного трения, наблюдалось и ранее для гребне-

образных молекул [13, 14]. Поскольку параметр Φ сильнее зависит от конформационных свойств, чем параметр P [9], то предпочтение следует отдать величине, получаемой из поступательного трения. Значения гидродинамического параметра A_0 (таблица) меньше предельного теоретического значения $A_0=3,7 \cdot 10^{-10}$ [15], что связано в первую очередь с меньшим значением Φ .

Оценка величины диаметра цепи, моделирующей макромолекулу, зависит от характера гидродинамической модели. В случае персистентного

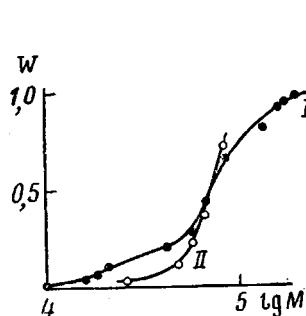


Рис. 3

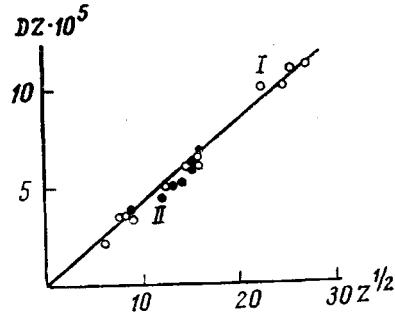


Рис. 4

Рис. 3. Кривые интегрального ММР исходных образцов

Рис. 4. Зависимость констант поступательной диффузии полимеров I и II от степени полимеризации, согласно теории Хирста - Штокмайера

Рис. 5. Зависимость величины $Z/M_L[\eta]$ от $Z^{1/2}$ полимеров I и II

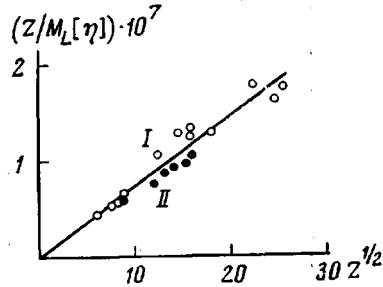


Рис. 5

ожерелья [7] равенство нулю члена, описывающего протекание, означает, что $A/d=4,2$. При использовании модели сплошного персистентного цилиндра теория [9] приводит к $A/d=3,1$. Таким образом, величина диаметра d колеблется от 14 до 19 Å. Эти величины представляются разумными, если принять во внимание геометрическую длину боковых цепей.

Оптические свойства. Представленные в таблице величины удельного лучепреломления $\Delta n/\Delta \tau = \Delta n/g\eta_0(\eta_r - 1)$ показывают, что молекулы исследуемых полимеров обладают большой отрицательной собственной анизотропией. Отрицательный знак двойного лучепреломления типичен для макромолекул, содержащих бензольные циклы в скелете боковой цепи. Величины $\Delta n/\Delta \tau$ для полимеров I и II проявляют зависимость от молекулярной массы (степени полимеризации). Такая зависимость является результатом негауссовых свойств молекулярных клубков, которые при изучении гидродинамических параметров заметно не проявились. Согласно гидродинамическим данным, число сегментов Куна (относительная длина) $x=L/A$ в исследуемых фракциях варьировалось от 6 до 20. Уменьшение величины $\Delta n/\Delta \tau$ является характерным для поведения макромолекул в этом интервале x [16]. Однако предельные значения $(\Delta n/\Delta \tau)_\infty$ отличаются от значений $(\Delta n/\Delta \tau)_{x=10}$ не более чем на 10–20%. Поэтому применение формулы Куна [15], которая позволяет рассчитать оптическую анизотропию сегмента в гауссовой области, достаточно надежно для изученных полимеров. Максимальные экспериментальные значения $\Delta n/\Delta \tau$ приводят к следующим величинам сегментной анизотропии: $(\alpha_1 - \alpha_2)_I = -450 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$; $(\alpha_1 - \alpha_2)_{II} = -510 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Для характеристики структурно-оптических свойств необходимо рассматривать величины оптической анизотропии, приходящиеся на одно мономерное звено ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) = $(\alpha_1 - \alpha_2)/S$ ($S=24$ — число мономерных звеньев в сегменте), которые соответственно равны: $(a_{\parallel} - a_{\perp})_I = -19 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{II} = -21 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Различие величин $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ для I и II, вероятно, связано с отрицательным вкладом в анизотропию молекулы II нормальной бутильной группы [17].

Как было показано ранее, для гребнеобразных полимеров, содержащих в боковых цепях нематогенные группы, величина оптической анизотропии

Гидродинамические и оптические характеристики фракций полиакрилоизоксибензолов в ТХЭ *

Фракция, M	$-S \cdot 10^{13}$	$D \cdot 10^7$	$[\eta] \cdot 10^{-2},$ dl/g	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$A_0 \cdot 10^{10}, \text{A}$	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$
-----------------	--------------------	----------------	--	------------------------	-------------------------------	--

П о л и м е р I; $M_0=267$

1	2,2	1,5	—	199	—	—
2	2,2	1,7	0,355	175	3,5	—
3	2,15	1,7	0,36	164	3,5	—
4	2,0	2,0	0,265	135	3,5	36
5	—	2,3	0,24	87**	—	—
6	1,2	2,4	0,18	68	2,9	39***
7	1,3	2,6	0,19	67	3,2	36
8	1,2	2,8	0,16	58	3,1	—
9	1,0	3,2	0,14	42	3,0	29
10	0,7	4,4	0,115	21	3,1	—
11	0,7	5,4	0,11	18	3,5	—
12	0,7	5,9	0,105	16	3,7	—
13	0,5	6,6	0,08	10	3,2	—

П о л и м е р II; $M_0=324$

1	2,2	2,5	0,195	78	3,2	—
2	2,6	2,6	0,19	83	3,4	47
3	1,9	2,6	0,17	66	3,1	44***
4	1,8	2,8	0,16	57	3,1	47
5	1,6	3,0	0,15	48	3,0	39
6	1,4	4,8	0,105	26	3,5	—

* Все величины даны в системе СГС.

** M определена из $[\eta]$, D , A_0 спр.

*** Измерено в ТХЭ.

может служить качественным критерием ориентационного взаимодействия между боковыми группами [2, 18, 19]. Определенные в данной работе значения $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ хорошо коррелируют с соответствующими величинами для полицитилового эфира метакрилилоксибензойной кислоты (ПЦЭМ) [19] и для полифенилметакрилилового эфира гексилоксибензойной кислоты (ПМФЭГ) [18]. Однако эти значения в 6 раз меньше значений $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ для полифенилметакрилилового эфира цетилоксибензойной кислоты (ПМФЭЦ) [2, 18], образующего области внутримолекулярного квазикристаллического порядка. Это указывает на отсутствие в боковых цепях полимеров I и II, а также ПЦЭМ и ПМФЭГ столь высокого ориентационного порядка, который характерен для кристаллоподобных молекул ПМФЭЦ.

Сравнение степени ориентационной упорядоченности по величине оптической анизотропии (с учетом вкладов алифатических частей и числа бензольных колец) показывает, что степень порядка в полимерах I и II не меньше, чем в ПЦЭМ.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Успехи химии, 28, 1674, 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., A11, 2528, 1969.
3. G. W. Gray, Molecular Structure and the properties of liquid crystals, London — New York, 1962.
4. F. Cser, K. Nyitrai, E. Seyfried, Gy. Hardy, Magyar Kém. folyoírat, 82, 207, 1976.
5. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физ., 21, 701, 1951.
6. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A14, 1526, 1962.
7. J. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1065, 1962.
8. J. Hearst, J. Chem. Phys., 38, 1062, 1963.
9. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 6, 407, 1973; 7, 128, 1974.
10. P. Flory, Principles of the Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
11. I. Kirkwood, I. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948; I. Kirkwood, J. Polymer Sci., 12, 1, 1954.
12. P. Auer, C. Gardner, J. Chem. Phys., 23, 1546, 1955.
13. Л. Н. Андреева, А. А. Горбунов, С. А. Диценко, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платз, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., B15, 209, 1973.
14. П. Н. Лавренко, Г. М. Павлов, Я. Отоупалова, Е. В. Корнеева, А. Е. Погоцкий, Высокомолек. соед., A17, 1522, 1975.
15. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
16. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974.
17. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Докл. АН СССР, 205, 895, 1972.
18. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., A13, 506, 1971.
19. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Н. В. Погодина, Г. Ф. Колбина, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Ю. Б. Америк, А. А. Батурина, Высокомолек. соед., A18, 2016, 1976.

HYDRODYNAMIC AND OPTICAL PROPERTIES OF CERTAIN POLYACRYLOILAZOXY BENZENE MOLECULES

*Pavlov G. M., Korneeva E. V., Garmonova T. I.,
Hardy D., Nyitrai K.*

Summary

The equilibrium rigidity and optical anisotropy have been investigated for two new comb-like polymers having azoxybiphenyl groups in side chains. It is shown that although higher interaction of side groups leads to the increase of equilibrium rigidity and optical anisotropy, the regions of the intramolecular liquid crystalline order are not formed.
