

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ¹**

Цветков В. Н.

Обзор

Обобщены результаты экспериментальных исследований физических свойств молекул жесткоцепных полимеров, выполненных методами измерения поступательного трения и вязкости, динамического и электрического двойного лучепреломления в растворах. Обсуждены основные результаты теорий гидродинамических свойств и оптической анизотропии цепных молекул, а также динамооптического и электрооптического эффектов в стационарном и динамическом режимах. Конформационные, гидродинамические, оптические и дипольные характеристики жесткоцепных молекул, полученные с использованием указанных методов, сопоставлены с соответствующими свойствами гибкоцепных молекул.

Последнее десятилетие характеризуется широким развитием синтеза и исследований структуры и свойств жесткоцепных полимеров.

Стимулирующим фактором к развитию химического синтеза разнообразных жесткоцепных полимеров (в первую очередь с ароматическими звенями в цепи) является возможность использования этих полимеров для получения материалов с высокими термомеханическими и другими техническими показателями. С другой стороны, наличие полимерных молекул с весьма характерными, а иногда и уникальными свойствами способствует развитию исследований этих свойств как на надмолекулярном, так и в первую очередь на молекулярном уровне.

Для изучения структурных и конформационных характеристик молекул жесткоцепных полимеров основное значение имеют исследования их гидродинамических, оптических и электрооптических свойств в разбавленных растворах [1–4].

В последние годы в этих исследованиях как в разработке теории, так и в получении новых экспериментальных данных были достигнуты определенные успехи, на которые будет обращено внимание в настоящем сообщении.

Гидродинамические свойства. Основными гидродинамическими характеристиками полимерной молекулы являются ее поступательное и вращательное трение, определяемые экспериментально из явлений диффузии, седиментации и методом вискозиметрии разбавленных растворов полимера. Чтобы из экспериментальных данных о поступательном трении и характеристической вязкости делать заключения о конформационных и структурных характеристиках полимерной цепи, необходимо использовать ту или иную гидродинамическую модель молекулы. В качестве такой широко используется модель цепного ожерелья, сыгравшая основную роль в гидродинамике гибкоцепных молекул [5–7].

Однако для описания гидродинамического поведения жесткоцепных полимеров более адекватной моделью может служить недавно разработанная [8, 9] молекулярная модель в виде сплошного тела — цилиндра, ограниченного по краям полусферическими поверхностями (сфероцилиндр). Эта модель весьма универсальна, так как позволяет вычислять коэффициенты поступательного трения f и характеристическую вязкость $[\eta]$ для молекулярной цепи во всех возможных конформациях от гаус-

¹ Доклад на XXI Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям, Нальчик, 1982 г.

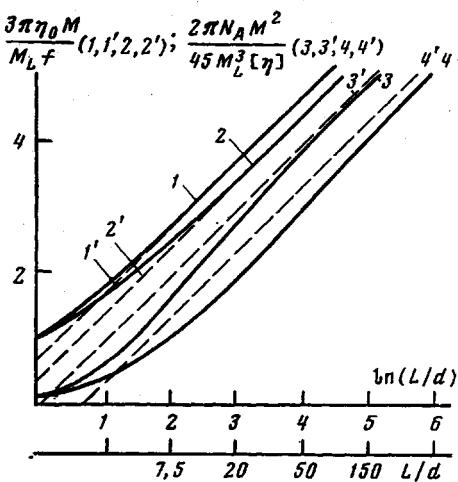


Рис. 1

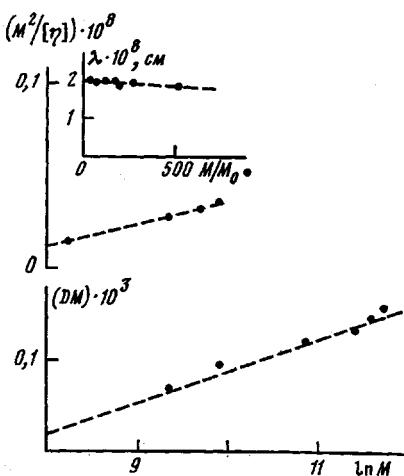


Рис. 2

Рис. 1. Теоретические зависимости $\frac{3\pi\eta_0 M}{M_L f} (1 \text{ и } 2)$ и $(2\pi N_A M^2 / 45 M_L^3 [\eta]) (3 \text{ и } 4)$ от $\ln(L/d)$ для эллипсоида вращения (1 и 3) и для прямого сфераоцилиндра (2 и 4).

Пунктирные прямые 1'-4' – асимптотические пределы кривых 1-4 соответственно

Рис. 2. Экспериментально найденные зависимости MD и $M^2/[\eta]$ от $\ln M$ и λ_D (по формуле (5)) от $Z = (M/M_0)$ для растворов полибутилизоцианата в тетрахлорметане

сова клубка до прямолинейной палочки любой длины и любого диаметра.

Это значит, что в области полимеров с низкой ММ (олигомеры) гидродинамические задачи достаточно строго могут решаться для весьма коротких молекулярных цепей. Это имеет важное значение для структурной характеристики жесткоцепных полимеров.

Коэффициент трения $f = kT/D$ (D – коэффициент диффузии полимера) и характеристическая вязкость $[\eta]$ могут быть связаны общими уравнениями

$$f = kT/D = \psi(L, d, A, M_L) \quad (1)$$

$$[\eta] = \varphi(L, d, A, M_L) \quad (2)$$

с длиной цепи L , ее диаметром d , длиной сегмента Куна A , характеризующего гибкость цепи, и $M_L = M_0/\lambda$ – величиной ММ единицы длины цепи. Здесь M_0 – ММ мономерного звена молекулы, λ – его длина в направлении цепи.

С увеличением длины жесткой цепи для конформации тонкой палочки ($d \ll A \ll L$) формулы (1) и (2) можно представить в виде

$$3\pi\eta_0 M/f = M_L (\ln M - \ln M_L - \ln d + 0,38) \quad (3)$$

$$M^2/[\eta] = (45M_L^3/2\pi N_A) (\ln M - \ln M_L - \ln d - 0,7) \quad (4)$$

В этих формулах логарифмический член $\ln M$, содержащий ММ, характеризует гидродинамическое взаимодействие в палочкообразной молекуле.

Теоретические зависимости, соответствующие формулам (1) и (2), представлены на рис. 1 в виде сплошных кривых: 1 и 2 – для поступательного трения, 3 и 4 – для вязкости. При этом кривые 1 и 3 соответствуют модели эллипсоида вращения, а 2 и 4 – модели сфераоцилиндра. Пунктирные прямые означают свойства прямой палочки при больших значениях длины молекулы L . Для сфераоцилиндов эти предельные прямые выражаются формулами (3) и (4).

Для практического использования приведенные теоретические соотношения означают, что если экспериментальные значения M/f или $M^2/[\eta]$ представить в зависимости от $\ln M$, то в той области M , где молекулы палочкообразны, зависимость должна иметь вид наклонной прямой. По наклону прямой можно определить длину мономерного звена λ , а по ее положению – диаметр цепи d .

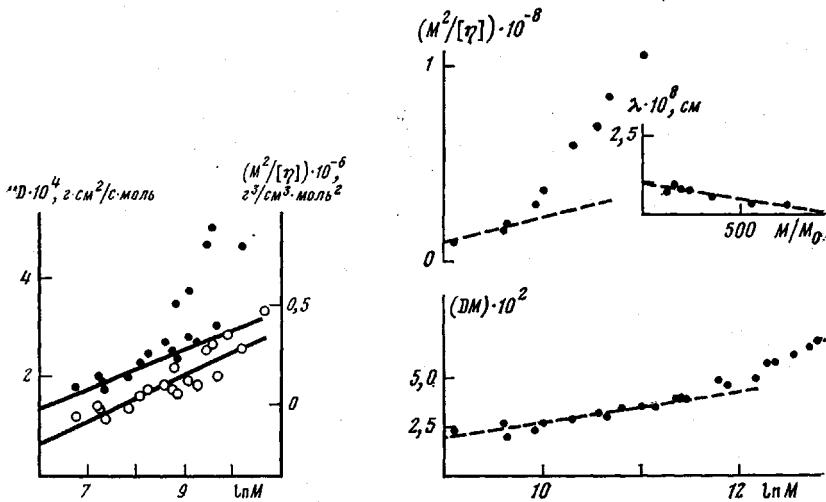


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Экспериментально найденные зависимости MD (светлые точки) и $M^2/[\eta]$ (темные) от $\ln M$ для поли-*n*-фенилентерефталамидобензоксазола в серной кислоте
Рис. 4. Экспериментально найденные зависимости MD и $M^2/[\eta]$ от $\ln M$ и λ_D (по формуле (5)) от M/M_0 для лестничного полихлорфенилсиликсана в бензоле

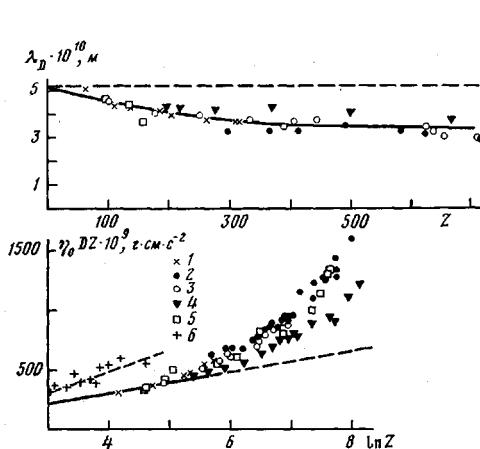


Рис. 5

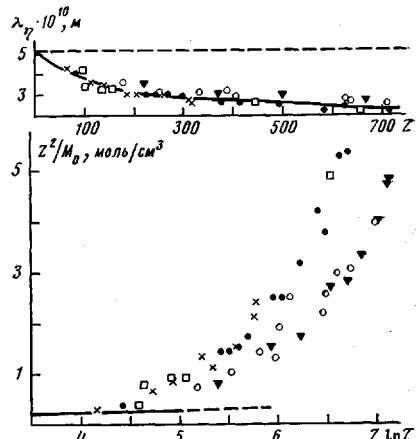


Рис. 6

Рис. 5. Экспериментально найденные зависимости $\eta_0 DZ$ от $\ln Z$ для эфиров целлюлозы: по лит. данным [10] (1), [11] (2), [12] (3), [13] (4), [14] (5) и для олигомеров ПС [15] (6). Показана также зависимость λ_D от Z для тех же эфиров целлюлозы
Рис. 6. Экспериментально найденные зависимости $Z^2/M_0[\eta]$ от $\ln Z$ и λ_η (по формуле (6)) от Z , отвечающие тем же данным, которые представлены на рис. 5

На рис. 2 значения MD (что эквивалентно M/f) и величины $M^2/[\eta]$ представлены как функция $\ln M$ для полибутилизоцианата. На обеих кривых можно заметить линейный участок, который, однако, значительно короче на кривой вязкости. Отклонение экспериментальных точек от прямой вверх при больших $\ln M$ означает проявление гибкости цепи (т. е. отклонение конформации от палочкообразной) с возрастанием ее длины. Поэтому отмеченные различия в кривых диффузии и вязкости иллюстрируют тот факт, что вязкость (и вращательное трение) значительно более чувствительны к сворачиванию (искривлению) молекулярной цепи, нежели ее поступательное трение.

Отмеченная закономерность заметна и по экспериментальным данным, полученным для жесткоцепного ароматического поли-*n*-фенилентерефталамидоксифенилбензоксазола, представленных на рис. 3.

Таблица 1

Параметры λ и d цепи в области палочкообразных (d_{Π}) и
клубкообразных (d_K) конформаций

Полимер	$\lambda \cdot 10^{10}$, м	$d_{\Pi} \cdot 10^{10}$, м	$d_K \cdot 10^{10}$, м
Полибутилизоцианат	2±0,1	10±2	9±2
Полихлоргексилизоцианат	2±0,1	12±2	13±2
Лестничные полисилоксаны			
Полифенилсилоксан	2,5±0,1	10±2	11±3
Полихлорфенилсилоксан	2,5±0,1	12±2	11±3
Полифенилизобутилсилоксан	2,5±0,1	14±2	13±3
Полифенилизогексилисилоксан	2,5±0,1	14±2	13±3
Полиметилбутенсилоксан	2,5±0,1	12±2	13±3
Эфиры целлюлозы			
Нитрат целлюлозы, азот 10,7%	5,1±0,1	12±2	14±5
Нитрат целлюлозы, азот 12,1%	5,1±0,1	12±2	10±2
Нитрат целлюлозы, азот 12,4%	5,1±0,1	12±2	12±5
Нитрат целлюлозы, азот 13,4%	5,1±0,1	12±2	10±5
Карбанилат целлюлозы	5,1±0,1	12±2	16±5
Бензоат целлюлозы	5,1±0,1	17±4	20±5
Монофенилацетат целлюлозы	5,1±0,1	17±4	20±5
Дифенилфосфонокарбамат целлюлозы	5,1±0,1	17±4	20±5

В еще большей степени различия в экспериментальных кривых поступательного трения и вязкости проявляются у менее жестких молекул лестничного полихлорфенилсилоксана (рис. 4) и производных целлюлозы (рис. 5 и 6). Для этих полимеров в исследованном интервале ММ на кривых зависимости $M^2/[\eta]$ или $Z^2/[\eta]$ (Z – степень полимеризации) прямолинейный участок вообще отсутствует и определить λ по наклону прямолинейного участка можно лишь при использовании кривых зависимости DM от $\ln M$.

Поэтому для получения надежных сведений о важных структурных характеристиках полимерной цепи – величинах λ и d следует пользоваться экспериментальными данными по поступательному трению (диффузии) молекул, тогда как вискозиметрические данные следует считать менее пригодными для этой цели.

Сказанное можно проиллюстрировать также, представив уравнения (3) и (4) в форме (5) и (6) соответственно

$$\lambda_D = (1/\pi\eta_0) (f/Z) [\ln (Z\lambda/d) + 0,38] \quad (5)$$

$$\lambda_\eta = (45M_0/2\pi N_A)^{1/2} ([\eta]/Z^2)^{1/2} [\ln (Z\lambda/d) - 0,7] \quad (6)$$

Если в логарифмическом члене формулы (5) принять величину λ/d равной значению, полученному из построения зависимости M/f от $\ln M$, согласно (3), то величина λ_D может быть вычислена по экспериментальным значениям f и Z для любого значения Z по формуле (5). При тех же условиях λ_η по формуле (6) может быть вычислена для любого Z по экспериментальным значениям Z и $[\eta]$. Вычисленные таким образом значения λ_D представлены на рис. 2, 4 и 5 как функция Z , а значения λ_η в той же зависимости – на рис. 6. Из приведенных графиков видно, что кривые $\lambda_D = \lambda(Z)$ могут быть достаточно надежно экстраполированы к условиям $Z \rightarrow 0$, отсекая на оси ординат отрезок, соответствующий истинному значению λ . Напротив, экстраполяция к $Z \rightarrow 0$ кривой $\lambda_\eta = \lambda(Z)$ (рис. 6) достаточно произвольна и не может дать надежного значения λ .

Значения λ и d для модели палочкообразной цепи, полученные из экспериментальных данных по диффузии с использованием формулы (3), приведены в табл. 1. Они согласуются с соответствующими величинами, оцениваемыми по параметрам химической структуры – валентным углам и длинам валентных связей.

Отклонения от палочкообразной конформации молекул, проиллюстрированные выше, как известно, могут быть количественно описаны в рамках модели червеобразной цепи. Последняя представляет молекулу как пространственную линию постоянной кривизны с углом между касательными в двух ее точках, определяемым формулой Порода

$$\cos \phi = e^{-2L/A} \quad (7)$$

Средний квадрат расстояния $\langle h^2 \rangle$ между концами такой цепи определяется соотношением

$$\langle h^2 \rangle / LA = (A/2L) (1 - e^{-2L/A}), \quad (8)$$

предсказывающим изменение конформации цепи от прямого стержня до гауссова клубка с увеличением ее длины.

Для экспериментальных исследований жесткоцепных полимеров практическое значение имеет область достаточно высоких ММ,

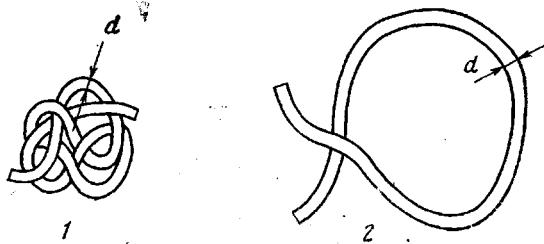


Рис. 7. Червеобразный клубок: гибкоцепная (1) и жесткоцепная (2) молекулы с равными длинами L и диаметрами d

когда конформация молекулы описывается червеобразным клубком, представленным на рис. 7, для сравнения гибкоцепной (1) и жесткоцепной (2) молекул той же длины L и с тем же диаметром d цепи.

Особенностью червеобразного клубка жесткоцепного полимера является его значительно более рыхлое строение по сравнению с гибкоцепным полимером. Как следствие этого, в жесткоцепных молекулах практически отсутствуют эффекты исключенного объема, и потому их размеры в растворе практически не зависят от термодинамического качества растворителя [1–3, 16]. Кроме того, гидродинамическое взаимодействие в червеобразном клубке ослаблено, и в его гидродинамических свойствах существенную роль играет эффект «протекания». При этом гидродинамическое взаимодействие в клубкообразной молекуле растет с ее ММ (длиной) пропорционально не $\ln M$ (как для палочкообразной молекулы), а корню квадратному из ММ.

Все это учитывается современной теорией, в которой зависимость коэффициента поступательного трения f и характеристической вязкости $[\eta]$ от ММ для червеобразного клубка описывается соотношениями (9) [17, 18] и (10) [19]

$$3\pi\eta_0 M/f = (3\pi/P_\infty) (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + M_L [\ln(A/d) - 1.05], \quad P_\infty = 5.11 \quad (9)$$

$$\begin{aligned} M/[\eta] &= (1/\Phi_\infty) (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + \\ &+ (0.89/\Phi_\infty) (M_L^2/A) [\ln(A/d) - 1.43], \quad \Phi_\infty = 2.2 \cdot 10^{23} \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь первый член правой части учитывает гидродинамическое взаимодействие в цепи, пропорциональное $M^{1/2}$, второй характеризует эффект «протекания».

Из формул (9) и (10) следует, что если откладывать экспериментальные значения M/f или $M/[\eta]$ как функцию величины $M^{1/2}$, пропорционально которой в гомологическом ряду полимерных молекул растет гидродинамическое взаимодействие, то экспериментальные точки должны лежать на прямую. По наклону этой прямой (определенной первым членом правой части формул (9) и (10)) можно определить параметр жесткости цепи A — длину сегмента Куна. Отрезок, отсекаемый прямой на оси орди-

нат (определенный вторым членом правой части формул (9) и (10)), позволяет определить диаметр цепи d .

Накоплен большой арсенал экспериментальных данных [1–3], которые показывают, что результаты исследования поступательного трения (диффузии) хорошо соответствуют теоретическому уравнению (9) (рис. 8) и надежно позволяют определять величины A и d для жесткоцепных полимеров. Значения d , определенные этим методом, представлены в табл. 1 (столбец d , отвечающий случаю клубка).

Напротив, экспериментальные данные по вязкости $[\eta]$ для жесткоцепных полимеров в интервале ММ, доступном эксперименту, не соответствуют зависимости (10), предсказываемой теорией, и потому не мо-

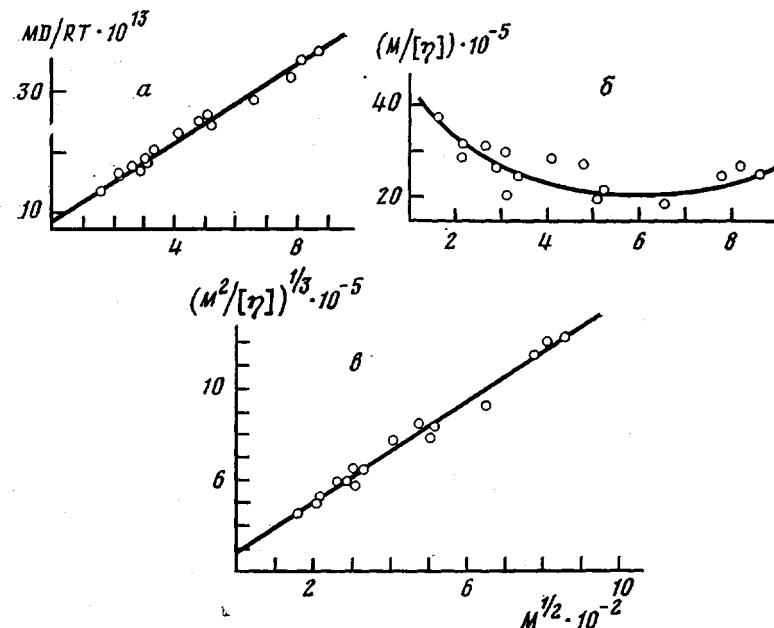


Рис. 8. Зависимости величин MD/RT (α), $M/[\eta]$ (β) и $(M^2/[\eta])^{1/3}$ (γ) от $M^{1/2}$ для растворов фракций лестничного полифенилсилоксана в бензole [20]

тут быть использованы для определения параметров A и d молекулярной цепи.

Критическим анализом существующих теорий удалось показать, что ситуация может быть исправлена, если для интерпретации вискозиметрических данных вместо уравнения Хирста (10) использовать уравнение (11), предложенное Бушином [20]:

$$\left(10^2 \frac{M^2}{[\eta]}\right)^{1/3} = \frac{k}{P_\infty A_0} \left(\frac{M_L}{A}\right)^{1/2} M^{1/2} + \frac{kM_L}{3\pi A_0} \left(\ln \frac{A}{d} - 1.05\right), \quad (11)$$

где $L/A \geq 2.3$. Здесь k – постоянная Больцмана, P_∞ имеет то же значение, что и в формуле (9), численный параметр $A_0 = 3.3 \cdot 10^{-10}$. Используя экспериментальные значения $(M^2/[\eta])^{1/3}$ и откладывая левую часть уравнения (11) как функцию $M^{1/2}$, можно получить прямую, наклон которой позволяет определить A , а отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, – диаметр d . Иллюстрацией служит рис. 8, б и γ, где показано построение по Хирсту (рис. 8, б) и по Бушину (рис. 8, γ) для фракций лестничного полифенилсилоксана.

Этот результат имеет существенное практическое значение, так как для определения структурного d и конформационного A параметров цепи позволяет использовать экспериментальные данные по вискозиметрии, гораздо более доступные, нежели данные по поступательному трению (диффузии).

Выше было указано, что модель червеобразного цилиндра позволяет вычислять фрикционные характеристики цепных молекул во всей мыслимой области их конформаций — от короткой прямой палочки, диаметр которой d равен ее длине L (шар), до длинной цепи ($L \gg A$), свернутой в гауссов клубок. Теория, в частности, позволяет количественно решить вопрос о показателе степени a в эмпирическом уравнении Марка — Куна, широко применяемом при обсуждении вискозиметрических данных

$$[\eta] = K_a M^a \quad (12)$$

Как уже неоднократно подчеркивалось [1—3], для любой реальной цепной молекулы с изменением ее длины показатель степени a в уравнении (12) меняется в соответствии с изменением конформации цепи от палочкообразной до гауссова клубка. Характер и пределы этого изменения

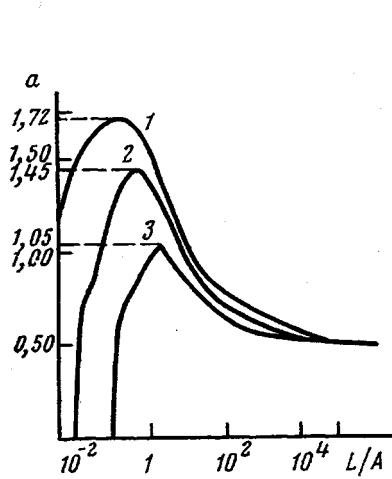


Рис. 9

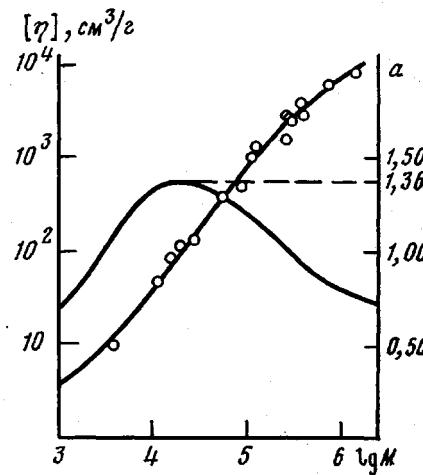


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость показателя степени a в уравнении Марка — Куна от L/A для червеобразных цепей со значением $d/A=5 \cdot 10^{-4}$ (1), 10^{-2} (2) и 10^{-1} (3)

Рис. 10. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ и показателя степени a от $\lg M$ для фракций полибутилизоцианата в тетрахлорметане

зависят от длины цепи L , ее диаметра d и ее равновесной жесткости, т. е. длины сегмента Куна A .

На рис. 9 представлена теоретическая зависимость [21] показателя степени a от относительной длины цепи L/A для червеобразных цепей с различной относительной толщиной d/A . При достаточно большой длине цепи независимо от ее толщины показатель $a=0,5$, что соответствует гидродинамике непротекаемого гауссова клубка. С уменьшением относительной длины цепи L/A показатель степени a возрастает в соответствии с изменением конформации цепи от гауссова клубка до палочкообразной. Достигнув максимального значения, a убывает с уменьшением L/A , поскольку при этом длина цепи становится сравнимой с ее диаметром и цепь перестает быть длинной, относительно тонкой палочкой. Максимальное значение a тем больше, чем тоньше цепь (меньше d/A). Для очень тонкой цепи ($d/A=0,0005$) максимальное $a=1,72$ достигается при длине цепи всего лишь в несколько десятых долей сегмента. Следует отметить, что для реально существующих жесткоцепных полимеров этот предел не достижим, что далеко не всегда учитывается в публикуемых работах при обсуждении экспериментальных данных.

На рис. 10 в качестве примера приводятся экспериментальные данные (точки) и теоретическая кривая [21] зависимости $[\eta]$ от ММ для одного из наиболее жестких полимеров — полибутилизоцианата ($d/A \approx 1,5 \cdot 10^{-2}$). Максимальное значение $a=1,36$ достигается для этого полимера при $M \approx 10^4$.

Двойное лучепреломление в потоке (ДЛП) — весьма эффективный метод изучения конформационных, структурных и оптических свойств цепных молекул.

Характерной особенностью ДЛП в растворах жесткоцепных полимеров является его зависимость от ММ полимера. Наличие такой зависимости объясняется тем, что увеличение длины жесткой молекулярной цепи L и соответствующее изменение ее конформации от палочкообразной до гауссова клубка сопровождается изменением как ее оптической анизотропии $\gamma_1 - \gamma_2$, так и асимметрии ее формы.

Моделируя молекулу червеобразной цепью с помощью различных приближенных методов и некоторых аналогий с палочкообразной молекулой и гауссовым клубком, можно вычислить ее оптическую анизотропию. По существу задача сводится к построению формулы, интерполирующей динамооптические свойства между двумя этими предельными конформационными состояниями цепи.

Если совместить молекулярную систему координат с одним из элементов цепи [22], можно получить для $\gamma_1 - \gamma_2$ выражение

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} \beta A (1 - e^{-5x/6}), \quad (13)$$

где β — анизотропия единицы длины цепи.

В системе координат, главная ось которой совмещена с вектором h , соединяющим концы цепи, для $\gamma_1 - \gamma_2$ получается [23] выражение (14)

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} \beta A f(x),$$

где

$$f(x) = [1 - (1 - e^{-x})/x] \{1 - (0.8/x) [1 - (1 - e^{-x})/x]\} \quad (14)$$

Хотя по форме выражения (13) и (14) различны, зависимости $\gamma_1 - \gamma_2$ от длины цепи L (или x), предсказываемые ими, аналогичны. Поэтому как (13), так и (14) могут быть использованы в теории ДЛП в растворах жесткоцепного полимера.

Другим существенным вопросом в теории ДЛП является зависимость асимметрии формы червеобразной цепи от ее длины. Анализ возможных решений этого вопроса с использованием указанных выше соотношений для анизотропии цепи $\gamma_1 - \gamma_2$ показывает [24], что зависимость приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ от приведенной длины цепи $x = 2L/A$ выражается следующей формулой:

$$([n]/[\eta])/BS\Delta a = \phi(x) \quad (15)$$

Здесь S — число мономерных звеньев в сегменте Куна, Δa — анизотропия мономерного звена молекулярной цепи, оптический коэффициент $B = -(4\pi/45kT)(n^2+2)^2/n$. Функция $\phi(x)$ в зависимости от методов вычисления может быть представлена одним из выражений — (16), (17) или (18)

$$\phi(x) = \frac{3}{5} f(x) \langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2 \quad (16)$$

$$\phi(x) = \frac{3}{5} (1 - e^{-5x/6}) \langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2 \quad (17)$$

$$\phi(x) = \frac{3}{5} (1 - e^{-5x/6}) (F_0/F_x) \langle b \rangle \langle h^6 \rangle / \langle h^2 \rangle^3, \quad (18)$$

где $\langle h^2 \rangle$, $\langle h^4 \rangle$ и $\langle h^6 \rangle$ — второй, четвертый и шестой моменты распределения червеобразных цепей по расстояниям h между концами цепи.

$(F_0/F_x) \langle b \rangle$ — функция от x , вычисленная в работе [24].

Хотя по форме выражения (16)–(18) различны, они приводят к очень близким зависимостям $[n]/[\eta]$ от x , что иллюстрируется рис. 11. Все они достаточно хорошо могут быть аппроксимированы простым выра-

жением (19)

$$\varphi(x) = (1+2/x)^{-1}, \quad (19)$$

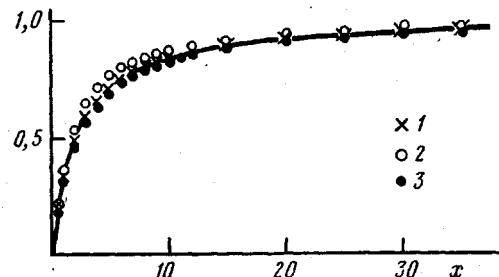
которое представлено на рис. 11 сплошной кривой.

Теоретические формулы для функции $\varphi(x)$ хорошо согласуются с экспериментальными данными по зависимости ДЛП от ММ для ароматических жесткоцепных полимеров [24]. Сопоставление их с экспериментальными зависимостями $[n]/[\eta]$ от ММ позволяет определить два структурно-конформационных параметра — анизотропию мономерного звена Δa и число S мономерных звеньев в сегменте цепи.

Для экспериментального получения этих зависимостей кроме характеристических значений ДЛП $[n]$ и вязкости $[\eta]$ необходимо опреде-

$$([n]/[\eta])/(BS\Delta a) = \varphi(x)$$

Рис. 11. Функция $\varphi(x)$, описывающая зависимость приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ от приведенной длины цепи $x = 2L/A$. 1 — формула (16), 2 — (17), 3 — (18). Сплошная кривая соответствует формуле (19)



лить ММ исследуемых образцов, что для ароматических трудно растворимых полимеров не всегда легко сделать.

Определения ММ можно избежать, если измерять другую важную характеристику ДЛП — характеристический угол ориентации $[\chi/g]$.

Используя известное соотношение между характеристическим углом $[\chi/g]$, коэффициентом вращательной диффузии D_r и характеристической вязкостью для вытянутой жесткой молекулы

$$[\chi/g] = \frac{1}{12} D_r = M[\eta] \eta_0 / 2RT \quad (20)$$

и сравнивая его с формулами (15) и (19), получим

$$[n]/[\chi/g] = (4RTB/\eta_0) (\Delta a/M_0) [\varphi(x)/x] = 2B_0 (\Delta a/M_0) / (x+2), \quad (21)$$

где $B_0 = 2RTB/\eta_0$.

Из сравнения (15), (19) и (21) следует, что между величинами $[n]/[\chi/g]$ и $[n]/[\eta]$ должна выполняться простая линейная зависимость, представленная на рис. 12 пунктирной прямой. Кривые 1, 2 и 3, построенные согласно формулам (17), (16) и (18), также могут быть аппроксимированы пунктирной прямой.

Экспериментальные данные подтверждают линейную зависимость, предсказываемую теорией. На рис. 12 это иллюстрируют точки, представляющие экспериментальные данные для одного из *пара*-ароматических полиамидов [25].

Другой пример линейной зависимости иллюстрирует рис. 13, где представлены экспериментальные данные для растворов полиамидгидразида в ДМСО. Отрезки, отсекаемые экспериментальной прямой рис. 13 на осях координат, определяют значения S и Δa или длину сегмента A и анизотропию единицы длины β червеобразной цепи.

Значения A и β , полученные методом ДЛП для ряда жесткоцепных полиамидов, приведены в табл. 2. Длины сегмента Куна, определенные методом ДЛП, согласуются с данными, полученными с использованием гидродинамических методов.

Конформационные свойства ароматических полиамидов и полизифиров. ДЛП является методом, весьма чувствительным к жесткости и конформации полимерной цепи. Поэтому его применение сыграло существен-

ную роль в изучении конформационных характеристик ароматических полиамидов. С помощью этого метода было показано, что уникально высокая равновесная жесткость этих полимеров определяется *транс*-структурой их амидных групп и *пара*-положением ароматических циклов в полимерной цепи, в результате чего цепь приобретает конформацию коленчатого вала [26].

Наличие конечной гибкости (определенной количественно величиной S^{-1}) *пара*-ароматического полиамида может быть объяснено по крайней мере двумя механизмами: неравенством валентных углов при атомах углерода и азота в амидной группе (структурный механизм) и отклонением от компланарности связей амидной группы в процессе теплового

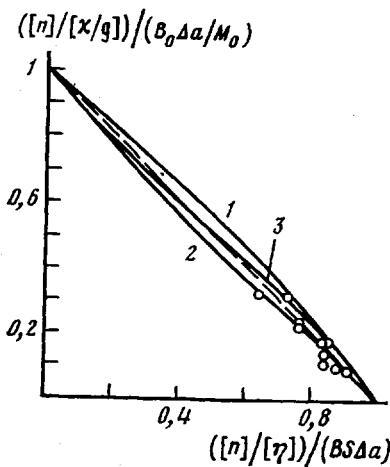


Рис. 12

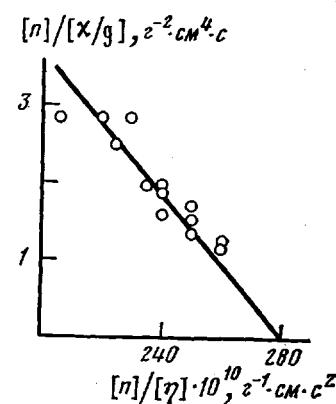


Рис. 13

Рис. 12. Зависимость $([n]/[\chi/g])/({B_0\Delta a/M_0})$ от $([n]/[\eta])/({BS\Delta a})$. Штриховая линия – теоретическая зависимость, построенная по формулам (15), (19) и (21). Кривые 1, 2 и 3 построены по формулам (17), (16) и (18) соответственно. Точки – экспериментальные данные для *пара*-ароматического полиамида [25]

Рис. 13. Зависимость $[n]/[\chi/g]$ от $[n]/[\eta]$, построенная по экспериментальным данным для растворов полiamидгидразида в ДМСО

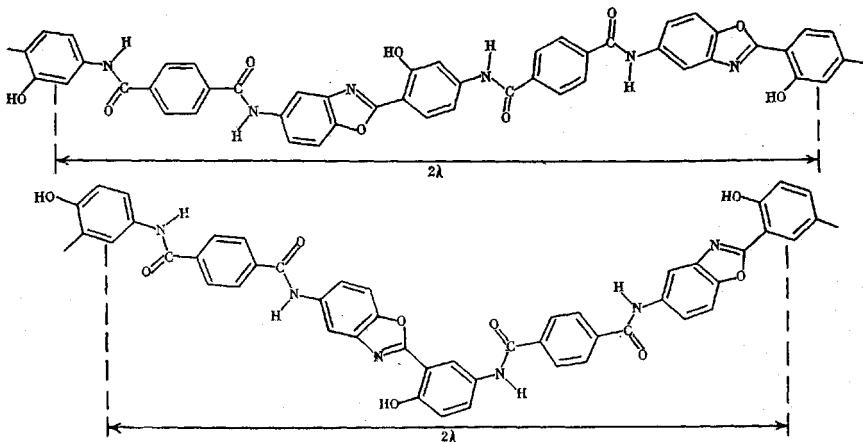
движения полимерной цепи (деформационный механизм). Оба эти механизма аддитивны [27].

При включении в цепь фенильных циклов в *мета*-положении или гетероциклов, изменяющих направление цепи, ее гибкость резко увеличивается (равновесная жесткость уменьшается), а ДЛП также резко падает. В качестве примера можно привести сравнительные данные для ароматических полиамидов с *n*- и *m*-оксифенилбензоксазольными гетероциклическими

Таблица 2

Предельное значение $([n]/[\eta])_\infty$, анизотропия β и длина сегмента Куна *A* для некоторых жесткочепных полимеров по данным ДЛП

Полимер	$([n]/[\eta])_\infty \cdot 10^{10}$, $\text{г}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^2$	$\beta \cdot 10^{17}$, см^2	$A \cdot 10^4$, см
Полибутилизоцианат	300	7,3	500
Политолилизоцианат	-3,1	-2,5	9
Полихлоргексилизоцианат	250	8	390
Поли- <i>n</i> -амидбензоксазол	430	18	320
Поли- <i>m</i> -амидбензоксазол	165	20	115
Полиамидбензимидазол	320	18	240
Полиамидгидразид	280	13,5	250
Поли- <i>n</i> -фенилентерефталамид	380	15,5	280
Сополимер поли- <i>n</i> -фенилентерефталамида с поли- <i>n</i> -бензамидом	300	15,5	220
Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид	27	16,5	28



На рис. 14 представлены экспериментальные данные о зависимости приведенного двойного лучепреломления от ММ в растворах указанных *пара*- и *мета*-изомерных полиамидов. Видно, что замена в цепи фенильного цикла в *пара*-положении на цикл в *мета*-положении в 3 раза уменьшает величину ДЛП.

Было проведено [27] количественное изучение влияния *пара*- и *мета*-включения в цепь фенильных циклов на гибкость полиамидной цепи. С этой целью было исследовано ДЛП ряда образцов сополимеров *n*-фени-

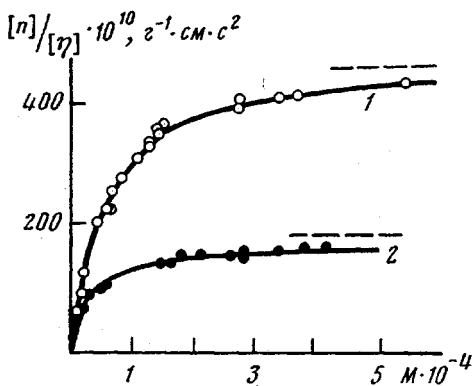


Рис. 14

Рис. 14. Зависимость приведенной величины ДЛП $[n]/[\eta]$ от ММ для растворов полиамид-*n*- (1) и *m*-оксифенилбензоказола (2)

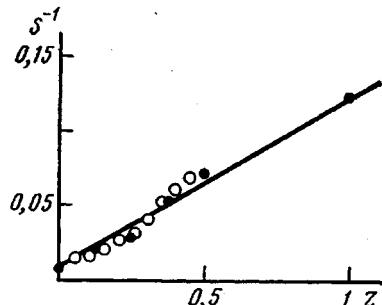


Рис. 15

Рис. 15. Параметр гибкости S^{-1} молекулярной цепи сополимеров *пара*- и *мета*-ароматических полиамидов в зависимости от отношения Z мета-ароматических циклов в цепи к их общему числу

лентерефталамида и *m*-фениленизофталамида, различающихся относительным составом фенильных циклов, включенных в *пара*- и *мета*-положениях в молекулярную цепь.

Эти исследования показали, что гибкость *мета*-фениленовой компоненты в основном определяется структурным механизмом, связанным с поворотом цепи на 60° при каждом фенильном цикле. Наоборот, гибкость *пара*-фениленовой компоненты связана в первую очередь с деформационным механизмом — тепловыми деформациями амидных групп, тогда как структурный механизм вносит меньший вклад в экспериментально наблюдавшую гибкость цепи.

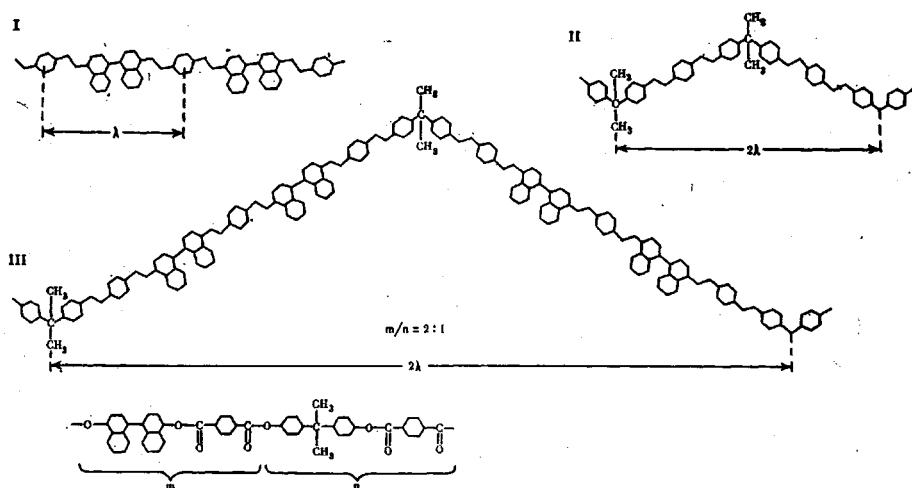
Вместе с тем все механизмы гибкости аддитивны в цепи сополимера, вследствие чего суммарный параметр его гибкости S^{-1} линейно возрастает с увеличением мольного содержания *мета*-ароматической компоненты.

Это иллюстрирует рис. 15, где представлен параметр гибкости сополимера в зависимости от отношения Z мета-ароматических циклов в цепи к их общему числу [27].

Ароматические полиэфиры имеют структуру цепи, сходную со структурой ароматических полиамидов. Учитывая большую вероятность плоской транс-конформации сложноэфирной группы, можно ожидать, что равновесная жесткость молекулярных цепей ароматических полиэфиров достаточно высока.

Косвенно это подтверждается тенденцией к образованию жидкокристаллического состояния у веществ, молекулы которых содержат комбинации из сложноэфирных групп с *пара*-ароматическими циклами. Однако количественное определение равновесной жесткости молекул ароматических полиэфиров наталкивается на серьезные трудности, связанные с плохой растворимостью этих соединений и немедленной их деструкцией в таких растворителях, как серная кислота.

Эти трудности удалось частично обойти, используя сополимеры и опираясь на принцип аддитивности гибкостей. Были синтезированы (в лаборатории проф. Едлински, Польша) сополимеры, молекулярная структура которых представлена ниже.



Молекулярная цепь состоит из фрагментов I и II (λ – длина повторяющегося звена). Более жесткий из них I содержит только сложноэфирные группы и ароматические циклы в *пара*-положении. Во второй фрагмент II включены также группы $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, обеспечивающие его большую гибкость. Состав сополимера определяется отношением m/n входящих в него фрагментов I и II соответственно. На рисунке показана структура цепи сополимера, соответствующая значению $m/n=2$. Были синтезированы образцы различного состава, в которых мольная доля $H=m/(m+n)$ более жесткого фрагмента I изменялась от 0 до 1. Среди них растворимыми в тетрахлорэтане оказались сополимеры с составом от $H=0$ до $H=0,7$, которые и были исследованы в растворах гидродинамическими и динамооптическими методами.

На рис. 16 представлена зависимость приведенного ДЛП $[n]/[\eta]$ от ММ для фракций наиболее жесткого сополимера ($H=0,7$). Сопоставление экспериментальной кривой с теоретическими формулами (15) и (19) приводит к длине сегмента Куна $A=180 \cdot 10^{-8}$ см.

Полученный результат позволяет дать оценку равновесной жесткости молекулярной цепи *пара*-ароматического полиэфира, не содержащего гибкой компоненты II. Для этого нужно лишь учесть, что, согласно теории, как видно из формулы (15), для полимера достаточно высокой ММ величина $([n]/[\eta])^{-1}$, обратная приведенному ДЛП, пропорциональна гибкости его цепи S^{-1} . Откладывая экспериментальные значения этой величины $[\eta]/[n]$ для исследованных сополимеров как функцию мольной

доли H содержащейся в них жесткой компоненты I, мы получим кривую, описывающую зависимость гибкости молекулярной цепи от ее состава (рис. 17). Эта кривая, экстраполированная к $H \rightarrow 1$, отсекает на оси ординат отрезок, определяющий равновесную гибкость *пара*-ароматического полиэфира. Оцененная этим методом длина сегмента Куна A лежит в пределах $(500-800) \cdot 10^{-8}$ см, что близко к значению A для наиболее жесткого ароматического полiamида — поли-*n*-бензамида.

Электрическое двойное лучепреломление (эффект Керра). Различия в свойствах гибко- и жесткоцепных полимеров, хорошо заметные в явлении

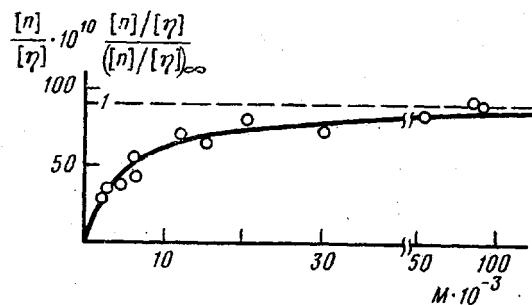


Рис. 16

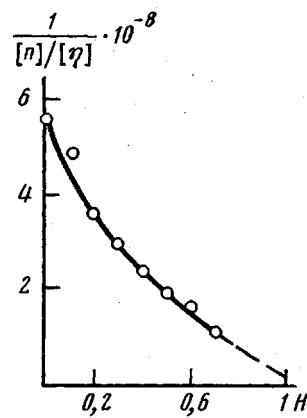


Рис. 17

Рис. 16. Зависимость приведенного ДЛП $[n]/[\eta]$ от ММ для фракций сополимера с мольной долей компоненты $H=0,7$. Точки — экспериментальные данные, кривая — теоретическая зависимость, построенная согласно уравнениям (15) и (18)

Рис. 17. Зависимость обратной величины приведенного ДЛП $([n]/[\eta])^{-1}$ для образцов ароматических сopolиэфиров от мольной доли $H=m/(m+n)$ содержащейся в них жесткой компоненты

ДЛП, в значительно большей степени проявляются при исследовании их электрооптических свойств.

В качестве примера на рис. 18 представлены экспериментальные данные по зависимости постоянной Керра $K=\Delta n/cE^2$ от ММ для образцов ПС. Слабая полярность молекул этого полимера определяется диполями боковых групп. Из старых, но надежных данных Маринина с сотр. [28] и из современных данных Чемпиона с сотр. [29] следует, что постоянная Керра не зависит от длины молекулярной цепи, по знаку и по величине (весьма незначительной) совпадает с эффектом Керра в растворе мономера и противоположна по знаку ДЛП.

Из этих свойств следует, что в растворе гибкоцепного полимера в электрическом поле осуществляется практически независимая ориентация мономерных полярных групп (мелкомасштабное движение). Это ведет к изменению конформации цепи, т. е. к ее деформации. Такую цепь можно назвать кинетически гибкой.

Возможен и другой случай поведения цепной молекулы в электрическом поле, когда ориентации мономерных диполей взаимно коррелированы, что приводит к появлению жесткого суммарного диполя и вращению молекулы как целого. Такую молекулу можно назвать кинетически жесткой.

Именно по такому механизму крупномасштабного движения происходит ориентация жесткоцепных полимерных молекул в электрическом поле. Прямыми доказательством этого является дисперсия эффекта Керра в области радиочастот, наблюдаемая в растворах жесткоцепных полимеров. Это иллюстрирует зависимость эффекта Керра от частоты приложенного синусоидального поля для растворов ряда фракций полибутилизоцианата в бензоле (рис. 19). Дисперсионные кривые смещаются в сторону высоких частот с уменьшением ММ полимера, а времена релаксации,

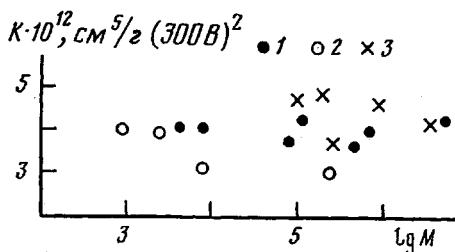


Рис. 18

Рис. 18. Зависимость постоянной Керра $K = \Delta n/cE^2$ от ММ для образцов ПС по данным работ [28] (1), [30] (2) и [29] (3)

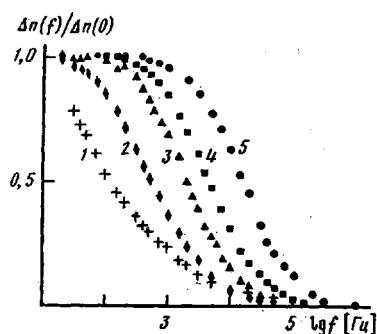


Рис. 19

Рис. 19. Кривые дисперсии эффекта Керра в синусоидальном поле частоты f для растворов фракций полибутилизоцианата в тетрахлорметане с $M \cdot 10^{-5} = 7,7$ (1); 2,3 (2); 1,03 (3); 0,63 (4) и 0,29 (5)

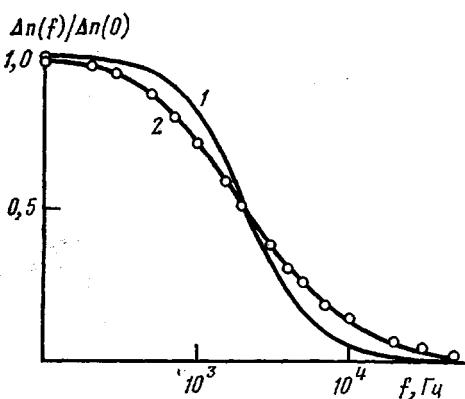


Рис. 20

Рис. 20. К определению полидисперсности полимера по кривой дисперсии эффекта Керра. Кривая Дебая – Лоренца для монодисперсного полимера с временем релаксации $\tau_0 = 10,6 \cdot 10^{-5}$ с (1) и экспериментальная кривая (2) для полидисперсного полимера с средневесовым временем релаксации $\tau_w = \tau_0$ и $M_w = 10^5$ г/моль. Вычисленный параметр полидисперсности $M_w/M_n = 1,2$

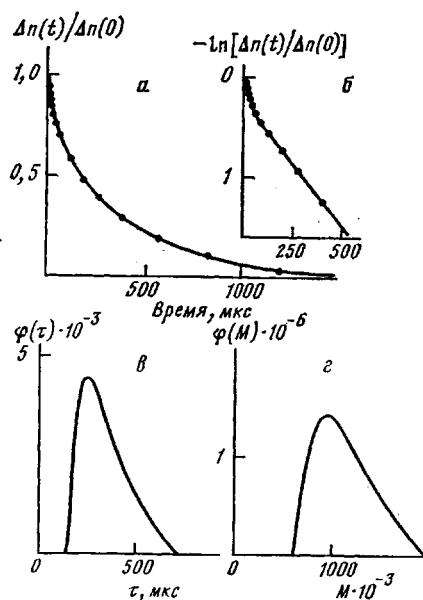


Рис. 21

Рис. 21. К определению ММР фракций нитрата целлюлозы ($M_w/M_n = 1,13$) по кривой спада эффекта Керра при выключении прямоугольного электрического импульса для их растворов в циклогексаноне. а, б – экспериментальные кривые спада в линейном и логарифмическом масштабах, в, г – кривые распределения фракций по временем релаксации и по ММ

вычисленные по этим кривым, количественно коррелируют с ММ и $[\eta]$. Это значит, что движение молекулы происходит по механизму вращения ее как целого, что иллюстрирует высокую кинетическую жесткость цепи.

Явление дисперсии может быть использовано как чувствительный метод определения ММР полимера (рис. 20). Для этого экспериментальная кривая дисперсии эффекта Керра сравнивается с кривой Дебая – Лоренца, описывающей дисперсию однородного по ММ полимера с тем же средневесовым временем релаксации τ_w .

Другой метод, позволяющий охарактеризовать ММР полимера с использованием эффекта Керра, состоит в изучении кривой спада во времени двойного лучепреломления при выключении прямоугольного элек-

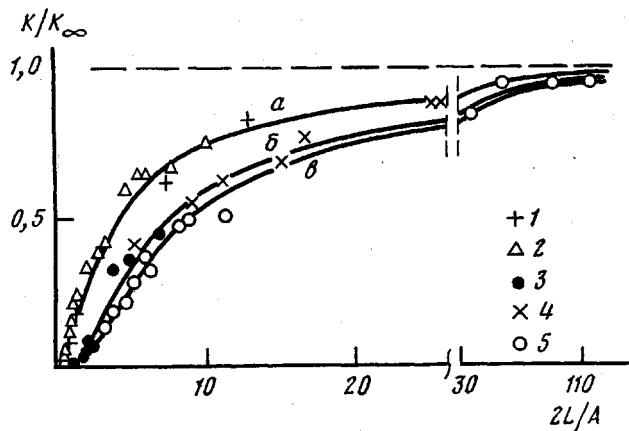


Рис. 22. Зависимость относительной постоянной Керра K/K_∞ от относительной длины цепи $x=2L/A$. Теоретические кривые соответствуют значениям угла $\theta=0$ (а), 60° (б) и 65° (в) между дипольным моментом μ и мономерного звена и направлением цепи. Точки — экспериментальные данные для полибутилизоцианата (1), полихлоргексилизоцианата (2), полиамидгидраза (3), нитрата целлюлозы (4), карбанилата целлюлозы (5)

трического импульса [31]. На рис. 21 в линейном и логарифмическом масштабах представлены кривые спада для раствора фракции нитрата целлюлозы в циклогексаноне. Отклонение логарифмической кривой от прямой позволяет вычислить кривые распределения как по времени релаксации τ , так и по ММ. При этом зависимость относительного спада $\Delta n(t)/\Delta n(0)$ от времени выражалась интегральной формулой

$$\Delta n(t)/\Delta n(0) = \int_{\tau_1}^{\tau_N} \varphi(\tau) e^{-t/\tau} d\tau,$$

где $\varphi(\tau)$ — распределение τ . Преимуществом этого метода является то, что он позволяет вести измерения в сильно электропроводящих растворителях. Следует подчеркнуть высокую чувствительность электрооптического метода по сравнению с другими методами изучения полидисперсности полимеров, что обеспечивается весьма резкой зависимостью вращательной подвижности молекул жесткоцепного полимера от длины молекулярной цепи.

Весьма специфичны также и равновесные электрооптические свойства жесткоцепных полимеров, для которых в отличие от гибкоцепных характерны следующие особенности. Постоянная Керра для жесткоцепного полимера на три и более порядков превосходит значение K для гибкоцепных молекул. Знак эффекта Керра всегда совпадает со знаком ДЛП. Постоянная Керра резко возрастает с длиной цепи, стремясь к предельному значению в гауссовой области. Иллюстрацией этого служит рис. 22.

Эти особенности удается количественно описать в рамках теории эффекта Керра для кинетически жесткой червеобразной цепи [23]. Оказывается, что на характер зависимости постоянной Керра от длины цепи влияет величина угла θ , образуемого дипольным моментом μ и мономерного звена с направлением цепи. Последнее связано с тем, что продольная составляющая этого диполя вносит вклад в эффект Керра, совпадающий по знаку с анизотропией мономерного звена, тогда как нормальная составляющая — противоположный ему.

По абсолютной величине постоянной Керра и ее зависимости от ММ могут быть определены важные структурные параметры молекулы — величина дипольного момента μ мономерного звена и его направление относительно молекулярной цепи.

Огромная величина постоянной Керра K для жесткоцепного полимера по сравнению с гибкоцепным объясняется тем, что для кинетически жесткой клубкообразной молекулы эффект Керра пропорционален не только

анизотропии сегмента (как в явлении ДЛП), но также и величине его дипольного момента и, следовательно, квадрату числа S мономерных звеньев в сегменте Куна.

В совпадении знака ДЛП и эффекта Керра для жесткоцепных полимеров проявляется общее свойство гауссовых цепей: совпадение в мгновенных конформациях цепи трех ее главных направлений — наибольшей геометрической протяженности, ориентационно-осевого и ориентационно-полярного порядков в молекуле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, № 9, с. 1674.
2. Tsvetkov V. N. Europ. Polymer J. Suppl., 1969, p. 237.
3. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 944; А, 1977, т. 19, № 10, с. 2171; А, 1979, т. 21, № 11, с. 2606.
4. Цветков В. Н., Рюмчев Е. И., Погодина Н. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2141.
5. Kirkwood J. G. J. Polymer Sci., 1954, v. 12, № 67, p. 1.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
7. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. N. Y.: Harpera Row, 1971.
8. Norisuye T., Motoawaka M., Fujita H. Macromolecules, 1979, v. 12, № 2, p. 320.
9. Yamakawa H., Yoshizaki T. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 633.
10. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Евлампиева Н. П., Мельников А. Б., Бушин С. В., Диценко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1252.
11. Погодина Н. В., Лавренко П. Н., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Колобова Т. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 332.
12. Бушин С. В., Лысенко Е. Б., Черкасов В. А., Смирнов К. П., Диценко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9.
13. Павлов Г. М., Козлов А. Ф., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 284.
14. Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Кученко Л. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 4, с. 326.
15. Кленин С. И., Мигдал В. Л., Бушин С. В., Цветков В. Н. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 5, с. 882.
16. Yamakawa H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, № 7, p. 2839.
17. Hearst J. E., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
18. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
19. Hearst J. E., Tagami Y. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 11, p. 4149.
20. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2494.
21. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 5, с. 1202.
22. Цветков В. Н. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 6, с. 894; А, 1968, т. 10, № 4, с. 943.
23. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances in Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 95.
24. Цветков В. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 3, с. 670.
25. Погодина Н. В., Старченко Л. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2185.
26. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1621.
27. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Чыпина О. Н., Куличихина Т. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2681.
28. Маринин В. А., Полякова Л. В., Королькова З. С. Вестник Лен. гос. ун-та. Сер. физики и химии, 1958, № 16, вып. 3, с. 73.
29. Champion J. V., Meeten G. H., Southwell G. W. Polymer, 1976, v. 17, p. 651.
30. Le Fevre C. G., Le Fevre R. J. W., Parkins G. M. J. Chem. Soc., 1958, p. 1468.
31. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 870.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.X.1982

MOLECULAR STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF RIGID POLYMERS IN SOLUTIONS Tsvetkov V. N.

Summary

The results of experimental studies of physical properties of molecules of rigid polymers obtained with the aid of measuring of translational friction, viscosity, dynamic and electrical birefringence in solutions are summarized. The main results of theories of hydrodynamic properties and optical anisotropy of chain molecules as well as dynamooptic and electrooptic effects in stationary and dynamic regimes are discussed. Conformational, hydrodynamic, optic and dipole characteristics of rigid molecules are compared with corresponding properties of flexible molecules.