

УДК 541.64:539.199

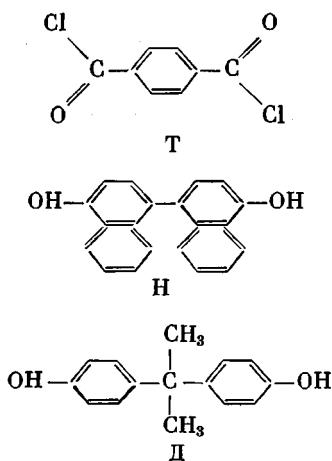
## КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

*Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Бушин С. В.,  
Машошин А. И., Черкасов В. А., Едлински З., Сэк Д.*

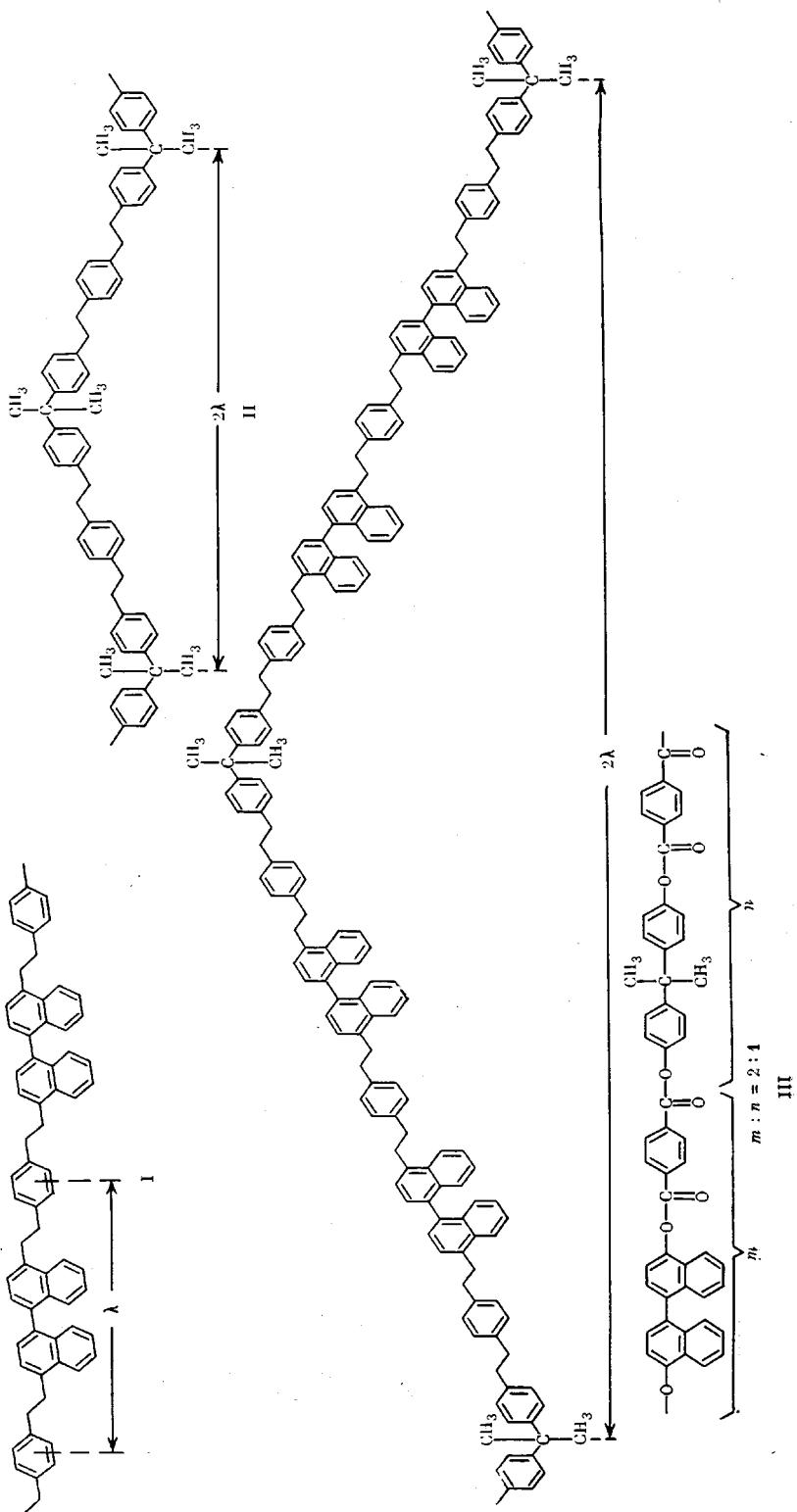
Исследованы гидродинамические (седиментация, диффузия, вискосиметрия) и оптические (двойное лучепреломление) свойства растворов *пара*-ароматических сополиэфиров, полученных поликонденсацией трех компонентов – терефталилхлорида, 4,4'-дигидрокси-1,1'-динафтила и 2,2-пропандиола при различных мольных соотношениях. Проведена количественная мольная оценка параметра равновесной жесткости сополимеров – длины статистического сегмента Куна.

Ароматические полиэфиры имеют структуру цепи, сходную со структурой ароматических полiamидов. Учитывая большую вероятность плоской *транс*-конформации сложноэфирной группы [1] и аналогию с ароматическими полiamидами [2], 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 [3]. 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. В настоящей работе делается попытка обойти эти трудности, используя сополимерные композиции и опираясь на принцип аддитивности гибкостей в молекулярных цепях [4].

В работе исследованы сополимеры, полученные низкотемпературной поликонденсацией трех компонентов [5]



Структура синтезированных сополимеров представлена на стр. 2300. Молекулярная цепь состоит из фрагментов I и II,  $\lambda$  – длина проекции повторяющегося звена на направление основной цепи. Более жесткий фрагмент I, состоящий из компонентов Т и Н, содержит только сложноэфирные группы и ароматические циклы в *пара*-положении. Во фраг-







жестких вытянутых частиц [10] и червеобразной (персистентной) цепи с протеканием [11].

На рис. 3 представлена зависимость величины  $DM/RT$  от  $\lg M$ . Для описания прямой 2, проведенной через начальные экспериментальные точки, используется уравнение [12]

$$DM/RT = \frac{M_0/\lambda}{3\pi\eta_0 N_A} \cdot 2,3 \left( \lg M - \lg \frac{M_0 d}{\lambda} + \frac{0,38}{2,3} \right)$$

По наклону, равному  $2,3 \frac{M_0/\lambda}{3\pi\eta_0 N_A}$ , найдена величина  $M_0/\lambda = 26 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$  ( $M_0$  — масса мономерного звена) и по величине отрезка, отсекаемого пря-

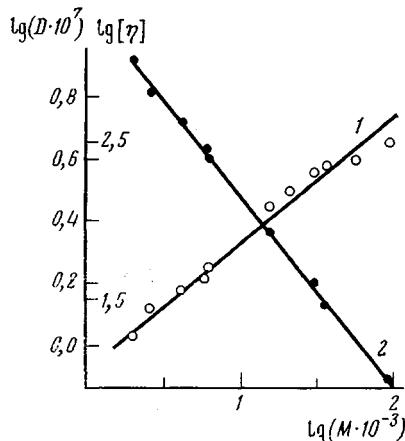


Рис. 2

Рис. 2. Логарифмические зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  (1) и коэффициента поступательной диффузии  $D$  (2) в ТХЭ от ММ фракций сополимера с мольным соотношением компонентов  $H:D:T=0,7:0,3:1$

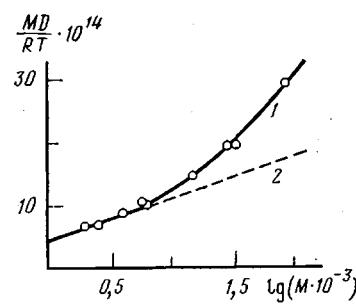


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины  $MD/RT$  от  $\lg M$  для фракций сополимера с мольным соотношением компонентов  $H:D:T=0,7:0,3:1$

мой 2 на оси ординат, найдена величина гидродинамического поперечника молекулы  $d = 12 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ .

Отклонение экспериментальной кривой 1 вверх от расчетной — результат проявления гибкости молекул [12].

На рис. 4 (кривая 1) в соответствии с гидродинамической теорией поступательного трения червеобразной цепи проявляются две области для зависимости коэффициента поступательного трения от ММ. Низкомолекулярный участок ( $L:A \leq 2,2$ ) соответствует вытянутым конформациям молекул (модель слабоизогнутой червеобразной цепи). По наклону и отрезку, отсекаемому на оси ординат прямолинейным участком кривой 1 при  $L:A > 2,2$ , найдены соответственно величины статистического сегмента Куна  $A = 160 \text{ \AA}$  и гидродинамического поперечника молекулы  $d = 13 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . При расчете использованы значение гидродинамической постоянной поступательного трения  $P_\infty = 5,11$  [11, 13] и величина  $M_0/\lambda = 26 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, молекулярные параметры сополимера, полученные выше по данным изучения поступательного трения в различных областях ММ с использованием гидродинамических теорий для различных моделей, удовлетворительно коррелируют между собой.

Оценка равновесной жесткости молекул может быть выполнена на основании зависимости  $[\eta]$  от ММ. Для этого полезно использовать построение  $(M^2/[\eta])^{1/2} = f(M^2)$  [14], основанное на соотношении [15]

$$\left( 10^2 \frac{M^2}{[\eta]} \right)^{1/2} = \frac{k}{P_\infty A_0} \left( \frac{M_0}{\lambda A} \right)^{1/2} M^{1/2} + \frac{k}{3\pi A_0} \frac{M_0}{\lambda} \left( \ln \frac{A}{d} - 1,056 \right), \quad \frac{L}{A} \geqslant 2,3.$$

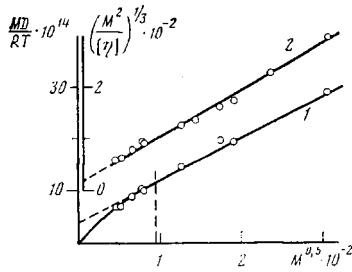


Рис. 4

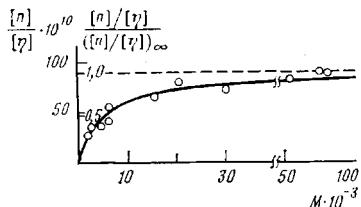


Рис. 5

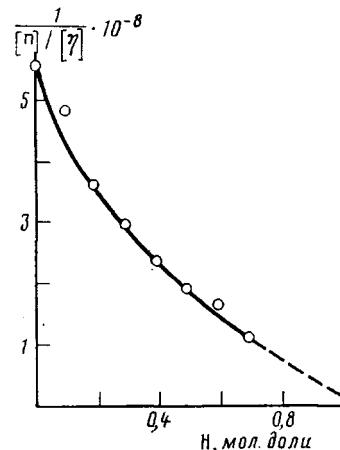


Рис. 6

Рис. 4. Зависимости величин  $\frac{MD}{RT}$  (1) и  $\left( \frac{M^2}{[\eta]} \right)^{1/3}$  (2) от  $M^{0.5}$  для

фракций сополимера с мольным соотношением компонентов  $H:D:T=0,7:0,3:1$ . Штриховая линия, пересекающая зависимость 1, соответствует  $L:A=2,2$

Рис. 5. Зависимость величины приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  в ТХЭ от ММ фракций сополимера с мольным соотношением компонентов  $H:D:T=0,7:0,3:1$ . Точка — экспериментальные данные, сплошная кривая проведена в соответствии с теорией работы [17] при  $A=180 \text{ \AA}$

Рис. 6. Зависимость величины приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  от мольной доли компонента H в сополимере

По наклону прямой 2 (рис. 4), равному  $k(P_\infty A_0)^{-1}(M_0/\lambda A)^{1/2}$ , можно найти, используя среднее экспериментальное значение  $A_0=3,2 \cdot 10^{-10}$  эрг·град $^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2}$ , величину сегмента Куна, равную диффузионному значению  $A=160 \cdot 10^{-8}$  см.

**Двойное лучепреломление. Фракции сополимера.** На рис. 1, б отложены экспериментальные зависимости величины оптического коэффициента напряжения  $\Delta n/\Delta t=\Delta n/g(\eta-\eta_0)$  от концентрации для ряда фракций одинакового состава  $H:D:T=0,7:0,3:1$ , но отличающихся между собой по ММ (табл. 2).

Полученные путем экстраполяции величин  $\Delta n/\Delta t$  на бесконечное разбавление значения приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]=\lim_{c \rightarrow 0} (\Delta n/\Delta t)$  на рис. 5 отложены в зависимости от ММ фракций. Из графика следует, что в области  $M > 50 \cdot 10^3$  величина  $[n]/[\eta]$  с увеличением ММ остается неизменной и равной  $(90 \pm 5) \cdot 10^{-10}$  см·с $^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ; в области  $M < 50 \cdot 10^3$  величина  $[n]/[\eta]$  падает с уменьшением ММ. Сам факт наличия зависимости величины двойного лучепреломления от ММ в области достаточно больших ММ свидетельствует о том, что данный сополимер обладает повышенной равновесной жесткостью [16].

Оценка равновесной жесткости по зависимости ДЛП от ММ может быть произведена сопоставлением экспериментальных данных  $[n]/[\eta]=f(M)$  с теоретической зависимостью  $([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty=\varphi(x)$  [17, 18], где  $\varphi(x)=(1+2/x)^{-1}$ ,  $x=2L/A=2M/M_L \cdot A$ , а  $L$  — длина полностью вытянутой макромолекулы.

Такое сопоставление выполнено на рис. 5. Точки — экспериментальные данные, сплошная кривая соответствует теоретической кривой  $\varphi(x)$  при длине статистического сегмента Куна  $A=180 \cdot 10^{-8}$  см. Такое значение длины сегмента хорошо согласуется с результатами оценки этого

параметра по поступательному трению ( $160 \cdot 10^{-8}$  см) и свидетельствует о достаточно высокой равновесной жесткости данного сополимера.

Постоянство величины  $[n]/[\eta]$  в области больших ММ означает, что динамооптические свойства в этой области ММ соответствуют свойствам гауссовых клубков. Это позволяет использовать соотношение Куна, связывающее  $([n]/[\eta])_\infty$  с анизотропией сегмента для гауссовой цепи

$$([n]/[\eta])_\infty = B (\alpha_1 - \alpha_2), \quad B = 4\pi/45kT \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s},$$

где  $n_s$  — показатель преломления растворителя. Анизотропия сегмента  $\alpha_1 - \alpha_2 = \Delta a \cdot S$ , где  $\Delta a$  — разность поляризумостей мономерного звена,  $S$  — число мономерных звеньев в сегменте; или  $\alpha_1 - \alpha_2 = \beta_L \cdot A$ , где  $\beta_L$  — анизотропия единицы длины цепи. Используя  $([n]/[\eta])_\infty = 90 \cdot 10^{-10}$  см  $\cdot$  с $^2$   $\cdot$  г $^{-1}$  и  $A = 180 \cdot 10^{-8}$  см, для  $\beta_L$  получаем значение, равное  $6,1 \cdot 10^{-17}$  см $^2$ .

Полученное значение  $\beta_L$  для исследованного сополимера в ТХЭ значительно меньше, чем значение этой величины для ароматических полиамидов в концентрированной серной кислоте [16]. Одной из причин такого различия в величинах  $\beta_L$  может быть тот факт, что измерения ДЛП для сополимеров и для ароматических полиамидов проводили в растворителях, показатель преломления которых весьма существенно отличается от показателя преломления полимера: величина инкремента показателя преломления  $\Delta n/\Delta c = 0,15$  для системы сополимер — ТХЭ и  $\Delta n/\Delta c = 0,25$  для такой, например, системы, как поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТФА) — 96% серная кислота [19]. Так как равновесная жесткость этих полимеров весьма высока, то при столь больших значениях  $\Delta n/\Delta c$  в измеряемое ДЛП  $[n]/[\eta]$  значительный вклад вносит эффект микроформы, особенно в случае ПФТФА, длина статистического сегмента которого  $A \approx 500$  Å [16]. Качественно этот эффект можно учесть, используя соотношение [6]

$$\frac{[n]_{fs}}{[\eta]} = \frac{(n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2}{180\pi RT n_s^3 \rho} (L_2 - L_1) M_s,$$

где  $L_2 - L_1 = 2\pi$ ,  $\rho$  — плотность полимера,  $M_s$  — масса сегмента. Если исключить из непосредственно измеренных величин  $([n]/[\eta])_\infty$  вычисленные по приведенному выше соотношению значения  $[n]_{fs}/[\eta]$ , то для величин  $\beta_{Le}$ , обусловленных собственной анизотропией, получаются весьма близкие значения:  $3,9 \cdot 10^{-17}$  см $^2$  для сополиэфира и  $4,5 \cdot 10^{-17}$  см $^2$  для поли-*n*-фенилентерефталамида.

**Двойное лучепреломление. Сополимеры различного состава.** На рис. 1, *a* представлены зависимости величины оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta t$  от концентрации для образцов сополимера различного состава. Соотношение компонентов Н : Д : Т для этих образцов указано в табл. 1. Как следует из графика, имеется ряд прямых  $\Delta n/\Delta t = f(c)$ , параллельных оси абсцисс, каждая из которых соответствует сополимеру определенного состава. Величина приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  с увеличением мольной доли Н (т. е. с увеличением доли жестких фрагментов I) от 0 до 0,7 увеличивается в несколько раз (табл. 1). Величины  $[n]/[\eta]$ , полученные для сополимеров различного состава, могут быть использованы для оценки равновесной жесткости молекулярной цепи *пара*-ароматического полиэфира, не содержащего гибкой компоненты II.

На рис. 6 отложены экспериментальные величины  $[n]/[\eta]$  в зависимости от мольной доли Н жесткой компоненты I. Если принять, что величина оптической анизотропии, приходящаяся на единицу длины макромолекулярной цепи  $\beta_L$  остается неизменной при изменении состава сополимера, то, согласно теории ДЛП, для полимера с достаточно высокой ММ величина  $[\eta]/[n]$  пропорциональна гибкости цепи  $1/A$ . Тогда кривая, проведенная через экспериментальные точки, описывает изменение гибкости молекулярной цепи с изменением мольной доли Н. Эта кривая, экстраполированная к  $N \rightarrow 1$ , отсекает на оси ординат отрезок, величина которого определяется равновесной гибкостью *пара*-ароматического полиэфира I.

Оцененная таким способом длина сегмента Куна *A* лежит в пределах (500–800) Å, что близко к значению *A* для наиболее жесткого ароматического полиамида — поли-*n*-бензамида [16].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
2. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7 с. 1621.
3. Demus D., Demus H., Zaschke H. Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig: Verl. Grundstoffind, 1974.
4. Цветков В. Н. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. Н., Куличихина Т. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2681.
5. Edlinski Z., Sek D. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, № 7, p. 827.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
7. Цветков В. Н. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 10, с. 1575.
8. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 10, с. 1698.
9. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, № 9, с. 1675.
10. Broersma S. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, № 6, p. 1632.
11. Yamakawa H., Fujii M. Macromolekules, 1973, v. 6, № 3, p. 407; 1974, v. 7, № 1, p. 128.
12. Бушин С. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, Л.: ИВС АН СССР, 1976.
13. Kirkwood J. G., Riseman J. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, № 2, p. 565.
14. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2494.
15. Бушин С. В., Лысенко Е. Б., Черкасов В. А., Смирнов К. П., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1899.
16. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances in Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 95.
17. Цветков В. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 3, с. 670.
18. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1571.
19. Лавренко П. Н., Окатова О. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 372.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:  
29.III.1983

## CONFORMATIONAL PROPERTIES OF AROMATIC POLYESTERS OF TEREPHTHALIC ACID

*Tsvetkov V. N., Andreeva L. N., Bushin S. V., Mashoshin A. I.,  
Cherkasov V. A., Yedlinski Z., Sek D.*

### Summary

Hydrodynamic properties (sedimentation, diffusion, viscometry) and birefringence of solutions of *p*-aromatic copolymers prepared by polycondensation of terephthalyl chloride, 4,4'-dihydroxy-4,4'-dinaphthyl and 2,2-propane diol at various molar ratios have been studied. The quantitative molar evaluation of the parameter of equilibrium rigidity of copolymers — the length of statistical Kuhn segment has been performed.