

УДК 541.64:539.199:535.5

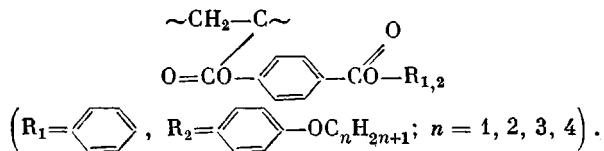
**КОНФОРМАЦИЯ И ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ
КОРОТКИХ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ С МЕЗОГЕННЫМИ
БОКОВЫМИ ГРУППАМИ**

Штеникова И. Н., Корнеева Е. В., Колбина Г. Ф.,
Бушин С. В., Смирнов К. П., Харди Д. *,
Чер Ф. *, Нитраи К. *

Исследованы поступательная диффузия, седиментация, характеристические вязкости и двойное лучепреломление в потоке образцов и фракций новых гребнеобразных полимеров — ряда аллоксифенилакрилоилоксисебензоатов. Получены соотношения, связывающие молекулярную массу с вязкостью, диффузией и седиментацией для полиметил-фенил-*n*-акрилоилбензоата. Определены сегменты Куна и гидродинамический поперечник молекул. Величина оптической анизотропии сегмента исследованных макромолекул зависит от длины цепной боковой группы, и отражает высокий внутримолекулярный ориентационный порядок, который определяется взаимодействием мезогенных боковых групп.

В настоящее время с использованием различных физических методов [1] широко исследуются свойства мезоморфных полимеров в блоке и в растворах. Изучение полимеров на молекулярном уровне имеет существенное значение для понимания природы возникновения полимерного мезоморфизма [1, 2].

В настоящей работе проведено исследование в разбавленных растворах молекулярных свойств ряда новых гребнеобразных полимеров с мезогенными группами в боковых цепях. Эти полимеры имеют следующую структурную формулу:



Они были получены радикальной полимеризацией из фениловых и *n*-аллоксифениловых эфиров *n*-акрилоилоксисебензоевой кислоты [3]. Исследуемые полимеры образуют [3, 4] анизотропные структуры в процессе охлаждения их расплавов или при увеличении концентрации их растворов.

Образец 2 (табл. 1) был расфракционирован методом дробного осаждения из раствора в хлороформе гексаном на семь фракций. Все образцы и фракции полимера 2 были исследованы в одном растворителе — тетрахлорэтане (TXЭ) методами ДЛП в потоке, вискозиметрии, седиментации и поступательной диффузии. Характеристические вязкости $[\eta]$ образцов и фракций определены в капиллярном вискозиметре со временем течения растворителя $\tau_0=51.2$ с при 21° и приведены в табл. 1 и 2. Измерения коэффициентов поступательной диффузии D образцов и фракций выполнялись на поляризационном диффузометре при 24° по описанной ранее методике [5]. Инкремент показателя преломления, измеренный по площадям под диффузионными кривыми, равен $\Delta n/\Delta c=0.093 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{г}$. Изучена флотация нефракционированных образцов и фракций полимера 2 в TXЭ, фактор плавучести $(1-\bar{\rho})=-0.322$ по данным пикнометрических измерений при 24° . Измерения коэффициентов флотации S^* выполнены на ультрапцентрифуге 3170 МОМ (Венгрия), оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [5]. Опыты проводили в кювете с образованием искусственной границы при скорости вращения ротора 60 000 об/мин (для нефракционированных образцов — при скорости вращения 40 000 об/мин). Кон-

* Научно-исследовательский институт пластмассовой промышленности, ВИР, Будапешт.

Таблица 1

Оптические и гидродинамические характеристики макромолекул аллоксифенилакрилоилоксибензоатов в ТХЭ

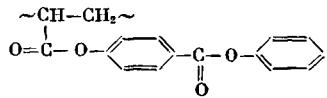
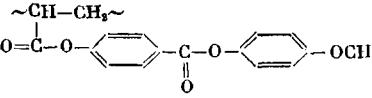
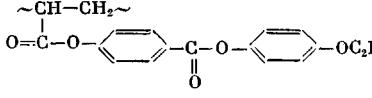
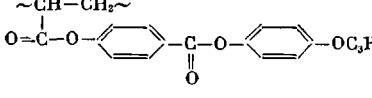
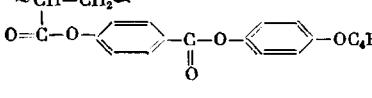
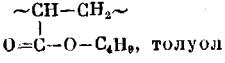
Образец, №	Мономерное звено	$[\eta] \cdot 10^4$	$S^* \cdot 10^{13}$	$D \cdot 10^{11}$	$M \cdot 10^{-4}$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^6$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{31}$	$\Delta a \cdot 10^{31}$
1		0,55	-2,4	1,33	15,5	-42	-510	-
2		0,14	-1,6	3,6	3,9	-42	-510	-21
3		0,49	-2,6	1,4	15,9	-50-54	-600-650	-
4		0,65	-1,9	1,49	14,9	-65-70	-780-850	-
5		0,70	-2,4	1,49	16,5	-60-70	-730-850	-
Полибутилакрилат (для сравнения)		-	-	-	30	-0,82	-10	-1,1

Таблица 2

Характеристики фракций полиметилфенил-*n*-акрилоилоксебензоата в ТХЭ

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{11}$	$S^* \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-1}$	$A_0 \cdot 10^{16}$	$L \cdot 10^{10}$	(A_0/A_∞) (теория)	$A_\infty \cdot 10^{16}$	$[\eta] \cdot 10^4$ $[\eta]$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{11}$
I	0,13	3,6	-1,25	2,66	3,06	222	0,822	3,72	-40	-484
II	0,134	3,3	-1,0	2,32	2,65	195	0,814	3,26	-41	-496
III	0,11	3,6	-0,85	1,83	2,50	154	0,800	3,12	-	-
IV	0,10	5,0	-0,65	0,98	2,73	82	0,771	3,54	-33	-390
V	0,07	7,7	-0,35	0,36	2,67	30	0,750	3,56	-25	-300
VI	0,064	7,7	-0,3	0,32	2,49	27	0,750	3,32	-	-
VII	0,05	9,5	-	0,25 *	2,56 **	23	0,750	-	-	-

* $M_D \eta$ ($A_0 = 2,68 \cdot 10^{-16}$ Дж/К·к моль $^{1/2}$).** $A_0 = (A_0/A_\infty)_T (A_\infty)_{cp}$.Примечание. Средние значения для фракций I—VI составляют $A_0 = 2,68 \pm 0,4 \cdot 10^{-16}$; $A_\infty = 3,42 \pm 0,22 \cdot 10^{-16}$.

центрация растворов $c \approx 0,2 \cdot 10^{-3}$ кг/дл. Зависимости $\lg x$ от t (x — координата вершины пика вдоль радиального направления, t — время опыта) аппроксимируются прямыми линиями (рис. 1). Величины коэффициентов флотации S^* и молекулярные массы M_{SD} образцов и фракций приведены в табл. 1 и 2.

ДЛП в потоке измерено визуальным методом [6] в металлическом динамооптиметре с внутренним ротором (высота ротора 30 мм, зазор между ротором и статором $\Delta R = 0,29$ мм). Все растворы были молекулярно дисперсны, что подтверждается характером зависимости ДЛП от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$ для растворов различных концентраций полимеров (рис. 2); η и η_0 — вязкости исследуемого раствора и растворителя при 21°.

Гидродинамические свойства. В табл. 1 представлены экспериментальные результаты для нефракционированных образцов, а в табл. 2 — результаты, полученные для фракций образца 2. Анализ гидродинамических свойств изучаемых полимеров выполнен на примере фракций полимера 2.

На графиках (рис. 3) представлены зависимости $\lg [\eta]$, $\lg D$, $\lg S^*$ от $\lg M$ для полимера 2. Экспериментальные точки группируются около прямых, которые описываются уравнениями

$$[\eta] = K_\eta M^a = 9,7 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,5}, D = K_D M^{-b} = 4,7 \cdot 10^{-9} \cdot M^{-0,5}$$

$$S^* = 6,5 \cdot 10^{-16} \cdot M^{0,5} \quad (1)$$

Представленным в табл. 2 значениям ММ полимера 2 соответствуют сравнительно небольшие длины молекул L ; поскольку ММ мономерного звена полимера 2 $M_0 = 298$ кг/кмоль, степени полимеризации z лежат в пределах 90–8, что соответствует величинам $L \leq 220$ Å. Если учесть небольшие длины L молекул полимера 2 и гребнеобразное строение исследуемых полимеров ($L/d \leq 13$; d — геометрический поперечник молекулы), то из полученных уравнений следует вывод о большом внутримолекулярном гидродинамическом взаимодействии при небольшой свернутости основной цепи молекулы. Количественные оценки молекулярных характеристик полимера 2 по данным измерений $[\eta]$, D , S^* и M выполнены в соответствии с небольшими L и гребнеобразной структурой молекул на основе гидродинамических теорий для модели слабо изогнутого червеобразного сфероцилиндра [7, 8], учитывающих возмущение потока обтекающей жидкости вблизи концов модели. На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости $M^2/[\eta]$ и $\frac{3\pi\eta_0 LD}{kT}$ от $\ln L$ (k — постоянная Больцмана) и соответствующие им теоретические кривые 1, 2, 5 [8] и 3, 4, 6 [7] при различных значениях A и d . В качестве наиболее вероятных приняты следующие значения $A_b = (80 \pm 20)$ Å, $d_b = (45 \pm 5)$ Å, $A_n = (65 \pm 15)$ Å, $d_n = (35 \pm 5)$ Å.

Ранее [9] было отмечено несовпадение величин сегментов Кунга A , полученных по данным измерений коэффициентов поступательного трения и вискозиметрии для полимеров различного химического строения, моделируемых свернутыми червеобразными клубками. Такое же расхождение наблюдается и в настоящей работе для полимера 2, молекулы которого

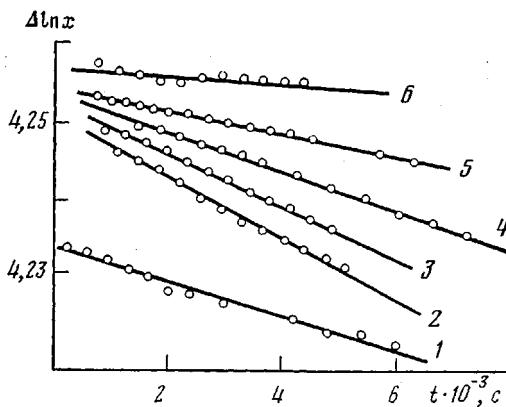


Рис. 1. Зависимость величины $\Delta \ln x$ от t для фракций полимера 2 в ТХЭ. Номера прямых соответствуют номерам фракций в табл. 2

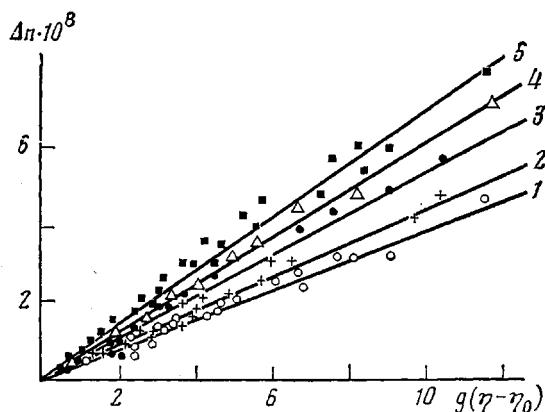


Рис. 2. Зависимость величины Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$ для растворов исследованных полимеров в ТХЭ. Номера прямых соответствуют номерам полимеров в табл. 1

моделируются слабо изогнутыми толстыми цилиндрами. Это расхождение [9] величин A_d и A_n является следствием взаимной несогласованности теорий поступательного трения и характеристической вязкости червеобразной модели и червеобразного сферацилиндра. Другим проявлением этой несогласованности [10] является отличие среднего экспериментального значения гидродинамической постоянной $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-16}$ Дж/К·моль^½, полученного для обычных гибкоцепных полимеров, от предельного теоретического значения $A_\infty = 3,7 \cdot 10^{-16}$ Дж/К·моль^½ при $L \rightarrow \infty$. По данным измерений M , $[\eta]$ и D для фракций полимера 2 рассчитанные величины $A_0 = \eta_0 D ([\eta] M)^{1/2} \cdot T^{-1} \cdot 100^{-1/2}$ (табл. 1). Средняя по фракциям величина $(A_0)_{cp} = 2,68 \cdot 10^{-16}$, и не наблюдается какого-либо систематического изменения A_0 при изменении ММ фракций. Эта величина существенно меньше средней экспериментальной величины $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-16}$ Дж/К·моль^½ для гибкоцепных полимеров.

Для фракций полимера 2 при значениях $A = 80 \text{ \AA}$ и $d = 40 \text{ \AA}$ по теориям [7, 8] рассчитаны отношения A_0/A_∞ (табл. 2), связывающие A_0 с предельным значением A_∞ . Полученная по экспериментальным величинам A_0 и рассчитанным отношениям A_0/A_∞ с последующим усреднением по фракциям величина A_∞ для изученного полимера составляет $(3,4 \pm 0,17) \cdot 10^{-16}$ Дж/К·моль^½ и совпадает с упомянутой средней экспериментальной величиной A_0 для гибкоцепных полимеров; причем отношения экспериментального и теоретического значений A ($A_\infty, 0 / A_\infty, T$)² и A_n/A_d равны 0,8. Для фракции VII полимера 2 величина A_0 не определена в связи с отсутствием измерений S^* . Она найдена в работе по средней величине предельного за-

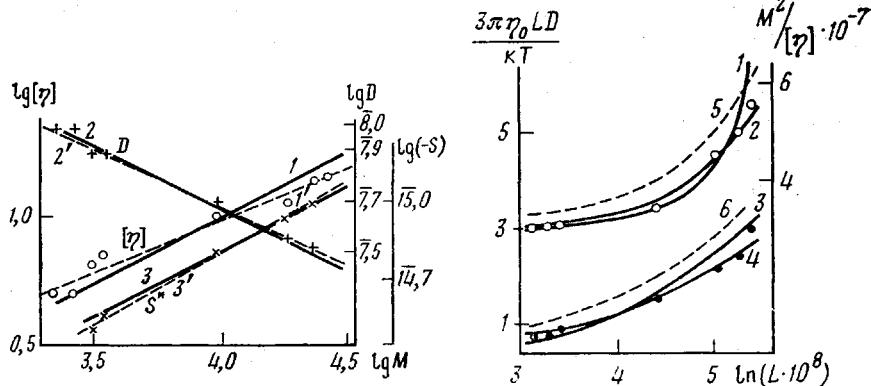


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $\lg[\eta]$ (1, 1'), $\lg D$ (2, 2') и $\lg S^*$ (3, 3') для моделей непротекающего гауссового клубка (1–3) и короткого толстого цилиндра (1'–3')

Рис. 4. Экспериментальные зависимости $M^2/[\eta]$ (светлые точки) и $\frac{3\pi\eta_0LD}{kT}$ (темные точки) от $\ln L$ и соответствующие им теоретические кривые (1, 2, 5) [7] и (3, 4, 6) [6] при следующих значениях A и d : 1 – $A_n=60 \text{ \AA}$, $d_n=40 \text{ \AA}$; 2 – $A_n=80 \text{ \AA}$, $d_n=30 \text{ \AA}$; 3 – $A_D=60 \text{ \AA}$, $d_D=50 \text{ \AA}$; 4 – $A_D=100 \text{ \AA}$, $d_D=40 \text{ \AA}$; 5 – $A_n=80 \text{ \AA}$, $d_n=20 \text{ \AA}$; 6 – $A_D=100 \text{ \AA}$, $d_D=20 \text{ \AA}$

чения $(A_\infty)_{cp}=3,4 \cdot 10^{-16} \text{ Дж/К}\cdot\text{кмоль}^{1/2}$ и значению $A_0/A_\infty=0,75$ для фракции VII (табл. 2); при этом получено $A_0=2,55 \cdot 10^{-16} \text{ Дж/К}\cdot\text{кмоль}^{1/2}$ и $M_{nq}=2400 \text{ кг/кмоль}$.

Обращают внимание большие величины гидродинамического поперечника молекул полимера 2, полученные по данным измерений поступательного трения $d_p=(46 \pm 5) \text{ \AA}$ и по вискозиметрическим данным $d_n=(35 \pm 5) \text{ \AA}$. Обе величины заметно превосходят длину полностью вытянутой боковой группы полимера 2 $l\simeq 17 \text{ \AA}$ так же, как и оценку диаметра молекул полимера 2 по измерениям плотности полимера $d_p=15 \text{ \AA}$. Однако, как показано на рис. 4 (кривые 5 и 6), гидродинамические данные не могут быть представлены на основе червеобразной модели с диаметром $d\leq 20 \text{ \AA}$. Эти большие величины гидродинамического поперечника макромолекул обусловлены, по-видимому, сильным взаимодействием цепных боковых радикалов, содержащих мезогенные группировки.

При такой большой величине гидродинамического поперечника молекул $d\simeq(30-40) \text{ \AA}$ степени вытянутости молекул $p=L/d$ для изученных фракций невелики: от 7–5,5 до 1–0,7. В этой области значений p зависимости $[\eta]$ и D от M для палочкообразных частиц в форме уравнений Марка – Куна характеризуются меньшими чем 0,5 величинами показателей степени a и b [5]. Это дает основание рассматривать уравнение (1) для аппроксимации зависимостей $[\eta]$, D и S^* от M (рис. 3, прямые 1–3) лишь как первое приближение. Прямые 1'–3' (штриховые линии рис. 3, построенные методом наименьших квадратов) с наклонами, меньшими, чем 0,5, лучше передают особенности гидродинамических свойств молекул и количественно более точно отражают ход экспериментальных точек.

Уравнения

$$[\eta]=0,26 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,4}, \quad D=3,4 \cdot 10^{-9} \cdot M^{-0,46}, \\ S^*=4,4 \cdot 10^{-12} \cdot M^{0,54} \quad (2)$$

являются качественным и количественным уточнением уравнений (1). Величина инварианта $\eta_0 K_D K_n^{1/2}/100^{1/2} \cdot T=2,6 \cdot 10^{-16} \text{ Дж/К}\cdot\text{кмоль}^{1/2}$ согласуется с найденной для изученных фракций величиной $(A_0)_{cp}=2,7 \cdot 10^{-16} \text{ Дж/К}\cdot\text{кмоль}^{1/2}$.

Оптические свойства. Наблюдаемое для представленных в табл. 1 и 2 полимеров ДЛП в потоке, характеризуемое величиной оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$, отрицательно по знаку. Это означает, что боковые группы указанных полимеров имеют большую положительную опти-

ческую анизотропию в своих собственных осях, и оптическая поляризуемость мономерного звена больше в направлении, перпендикулярном к оси наибольшей протяженности молекулы. Этот экспериментальный факт является подтверждением гребнеобразной структуры исследуемых полимеров.

Величины оптических коэффициентов сдвига полимеров 1–5 (табл. 1) достаточно велики, и при сравнении полимеров одинаковой молекулярной массы видно, что $[n]/[\eta]$ возрастает по модулю с увеличением длины боковых групп.

При этом следует отметить, что поскольку измерения ДЛП выполнены в растворителе, показатель преломления которого n_s не равен показателю преломления исследуемых полимеров n_k (инкремент показателя преломления системы полимер – растворитель $\Delta n/\Delta c \approx 0,093 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$), некоторый вклад в величину ДЛП вносит эффект формы [5], главным образом эффект микроформы, поскольку жесткость исследуемых молекул достаточно велика ($A \approx 70 \pm 10 \text{ \AA}$). Оценка вклада анизотропии формы (всегда положительного) показывает, что величина оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$, соответствующая собственной анизотропии молекул исследуемых полимеров, может быть выше представленных в табл. 1 величин $[n]/[\eta]$ на 15–20%.

Некоторое уменьшение величины $[n]/[\eta]$, наблюдаемое для фракций полимера 2 (табл. 2) с уменьшением ММ, может быть объяснено негауссовостью исследуемых макромолекул в области малых ММ, о чем уже было сказано при обсуждении их гидродинамических свойств. Для нефракционированных образцов и по наибольшей величине $[n]/[\eta]$ фракций полимера 2 по формуле Куна [11] определены разности поляризуемостей статистического сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$, пропорциональные оптической анизотропии всей молекулы $\gamma_1 - \gamma_2$

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = \frac{5}{3} (\gamma_1 - \gamma_2) = [n]/[\eta] \frac{45kTn_s}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} \quad (3)$$

Из приведенных в табл. 1 данных и сравнения их с разностями поляризуемостей гребнеобразных макромолекул без мезогенных групп [12] следует, что введение в боковой цепной радикал групп, способствующих образованию ЖК-структуры в низкомолекулярных жидкостях (сдвоенных бензольных ядер), вызывает существенное возрастание оптической анизотропии всей молекулы. Оптическая анизотропия полибутилакрилата [12], боковая цепь которого имеет такую же длину, как и у исследованных полимеров, но не содержит мезогенной группировки, в 40–45 раз ниже, чем оптическая анизотропия полимеров 1–5. Это явление наблюдалось в ряду гребнеобразных полимерных молекул на основе метакриловых цепей [1]. Однако в данном случае это явление выражено не столь резко, как, например, для полимеров типа фенилметакрилиловых эфиров цетил- или нонилоксибензойных кислот [1, 2], для макромолекул также с мезогенными, но более длинными боковыми группами.

Если предположить, что равновесные жесткости представленных в табл. 1 полимеров близки к жесткости полимера 2, то видно, что все исследованные полимеры характеризуются не только большими величинами $\alpha_1 - \alpha_2$, но и сравнительно высокими анизотропиями мономерного звена $\Delta a = (\alpha_1 - \alpha_2)/S = (-21 \pm 3) \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$, (S – число мономерных звеньев в сегменте), что также характерно для макромолекул с сильно взаимодействующими боковыми группами [1].

Результаты исследования гидродинамических и оптических характеристик изученных макромолекул показывают, что и в коротких цепных молекулах, содержащих мезогенные группы, возникает ориентационный внутримолекулярный порядок за счет сильного взаимодействия боковых радикалов. Этот порядок находит отражение в сравнительно высокой равновесной жесткости основных цепей, в больших гидродинамических диаметрах исследуемых макромолекул и в высокой оптической анизотропии сегмента и молекулы в целом.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Н. Цветкову за ценные замечания при обсуждении результатов настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Пер. с англ. под ред. Цветкова Б. Н. М.: Мир, 1981, гл. 2, 4, 5.
2. Tsvetkov V. N., Shtennikova I. N. Polymer Liquid Crystal. N. Y.: Plenum Press, 1984, p. 83.
3. Hardy G., Cser F., Nytrai K., Samay G., Kallo A. J. Cryst. Growth. B, 1980, v. 4, p. 191; Cser F. J. Phys., 1979, v. 40, p. 459.
4. Cser F., Nytrai K., Hardy G. Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae, 1979, v. 100, p. 463.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, гл. II, с. 101; гл. V, с. 396; гл. VI, с. 431.
6. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances Polymer Sci., 1980, v. 39, p. 95.
7. Norisuye T., Motowoka M., Fujita H. Macromolecules, 1979, v. 12, № 2, p. 320.
8. Jamakawa H., Joshisaki T. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 633.
9. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1571.
10. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 10, с. 1698.
11. Kuhn W., Kuhn H., Buchner P. Ergebni. Exakten Naturwiss., 1951, B. 25, S. 1.
12. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Корнеева Е. В., Лавренко П. Н. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, с. 895.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29.IV.1985

CONFORMATION AND OPTICAL ANISOTROPY OF SHORT CHAIN MOLECULES HAVING MESOGENIC SIDE FRAGMENTS

Shtennikova I. N., Korneeva Ye. V., Kolbina G. F., Bushin S. V.,
Smirnov K. P., Hardy D., Cher F., Nitrai K.

Summary

Translational diffusion, sedimentation, intrinsic viscosities and flow birefringence of samples and fractions of new comb-like polymers – some alkoxyphenylacryloyl oxybenzoates have been studied. The relations between MM, viscosity and coefficients of diffusion and sedimentation were derived for polymethylphenyl-*n*-acryloyl benzoate. The Kuhn segment and hydrodynamic dimensions of molecules were determined. The value of optical anisotropy was shown to depend on the length of the side fragment and to demonstrate the high intramolecular orientational order related with interaction of mesogenic side groups.