

УДК 541.64:535.5

**ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ
пара-, *мета*-, И *ортого*-ФЕНИЛЕНОВЫЕ ЦИКЛЫ
И ФЕНОЛФТАЛЕИНОВЫЕ ГРУППЫ В ЦЕПИ**

Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Бушин С. В.,
Машошин А. И., Билибин А. Ю., Скороходов С. С.

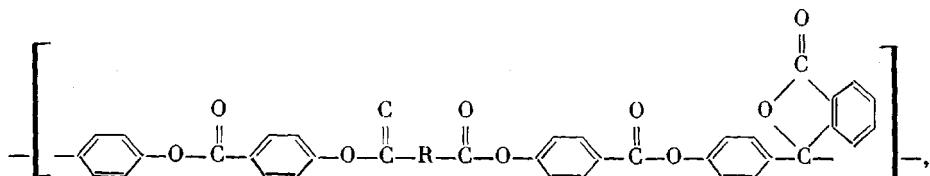
Проведены исследования двойного лучепреломления в потоке разбавленных растворов трех различающихся молекулярной структурой ароматических полиэфиров в тетрахлорэтане. Показано, что включение в цепь ароматического полиэфира фениленовых циклов в *ортого*-положении приводит к резкому уменьшению оптической анизотропии макромолекулы.

Исследования двойного лучепреломления в потоке разбавленных растворов ароматических полиэфиров (АПЭ) в дихлоруксусной кислоте [1–3] показали, что введение *ортого*-фениленовых циклов в молекулярные цепи АПЭ резко меняет их оптические свойства. Невозможность использования органических растворителей являлась существенным обстоятельством в этих исследованиях, так как исключала применение в них абсолютных методов измерения ММ.

Введение фенолфталеиновых групп в молекулярную цепь АПЭ позволило получить молекулярно-дисперсные растворы полимера в тетрахлорэтане. Это обеспечило не только получение стабильных результатов оптических исследований, но также и ММ методом седиментации и диффузии.

В настоящей работе исследовано ДЛП в разбавленных растворах в тетрахлорэтане для тех же образцов АПЭ, для которых в работе [4] изучены гидродинамические свойства в разбавленных растворах в тетрахлорэтане.

Повторяющееся звено исследованных АПЭ имеет структуру



где R – фениленовый цикл, включенный в цепь в *пара*- (АПЭ-I), *мета*- (АПЭ-II) или *ортого*-положениях (АПЭ-III). Синтез изученных полимеров описан в работе [5].

В табл. 1 представлены ММ изученных образцов и фракций, найденные по данным измерений скоростной седиментации и поступательной диффузии, а также из измерений характеристической вязкости и коэффициента диффузии с использованием среднего экспериментального значения гидродинамического параметра A_0 [4].

Двойное лучепреломление в потоке растворов в тетрахлорэтане изменилось при 21° визуально в титановом динамооптиметре с внутренним ротором высотой 3 см и шириной зазора 0,030 см. Использовали полулучевой эллиптический компенсатор с разностью хода 0,026 длины волны зеленой ртутной линии. Избыточное над растворителем ДЛП полимера Δn положительно и пропорционально напряжению сдвига $\Delta \tau = g(\eta - \eta_0)$,

Таблица 1

ММ и оптические коэффициенты сдвига фракций ароматических полизифиров в тетрахлорэтане

| Фракция, № | $M \cdot 10^3$ [4] | $([n]/[\eta]) \cdot 10^{10}$, см·с ² /г | Фракция, № | $M \cdot 10^3$ [4] | $([n]/[\eta]) \cdot 10^{10}$, см·с ² /г |
|---------------|-----------------------|--|---------------|-----------------------|--|
| АПЭ-І | | | | | |
| 1 | 36,0 | 26,8 | 1 | 42,3 | 18,6 |
| 2 | 24,0 | 27,6 | 2 | 27,0 | 18,2 |
| 3 | 23,3 | 29,0 | 3 | 22,0 | 18,3 |
| 5 | 16,7 | 27,8 | 4 | 10,0 * | 16,8 |
| 7 | 13,3 | 27,0 | 5 | 7,36 * | 16,1 |
| 8 | 13,0 | 25,7 | 6 | 7,63 * | 16,1 |
| 9 | 11,3 | 26,1 | | | АПЭ-ІІ |
| 10 | 11,8 | 25,4 | | | |
| 11 | 8,8 | 26,8 | 1 | 34,0 | 5,2 |
| 12 | 9,0 | 23,9 | 2 | 25,1 * | 4,4 |
| 13 | 8,9 | 26,0 | 3 | 22,5 | 4,3 |
| 14 | 5,3 | 16,8 | 4 | 13,1 | 4,5 |
| 15 | 2,2 | 15,1 | 5 | 14,1 | 4,1 |
| 16 | 1,3 * | 12,0 | 6 | 7,5 | 4,15 |
| | | | 7 | 5,4 | 3,0 |
| АПЭ-ІІІ | | | | | |

* Молекулярные массы $M_{D\eta}$, найденные из измерений коэффициентов диффузии D и характеристических вязкостей $[\eta]$ с использованием экспериментальных значений гидродинамической постоянной A_0 .

где η и η_0 — вязкости раствора и растворителя соответственно, g — величина градиента скорости потока раствора. В качестве примера на рис. 1 приведены экспериментальные зависимости величин Δn от градиента скорости потока g для фракции АПЭ-І с $M=2,33 \cdot 10^4$ при концентрациях раствора от 0,1 до 0,81 г/дл (рис. 1, а) и для фракции АПЭ-ІІІ с $M=2,51 \cdot 10^4$ при концентрациях раствора от 0,45 до 3,05 г/дл (рис. 1, б). На рис. 2 точками показаны значения оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ в зависимости от концентрации растворов c для образцов и фракций АПЭ-І, АПЭ-ІІ и АПЭ-ІІІ. Точки ложатся на прямые, параллельные оси абсцисс и отсекающие от оси ординат отрезки, определяющие $[n]/[\eta]$ — величины $\Delta n/\Delta t$, соответствующие предельно разбавленным растворам. Величины $[n]/[\eta]$ для всех исследованных образцов представлены в табл. 1.

Инкремент показателя преломления dn/dc в системе полимер — тетрахлорэтан достаточно велик ($dn/dc=0,12$), чтобы можно было ожидать проявления эффекта формы в наблюдаемом ДЛП. Однако, как это иллюстрирует рис. 2, оптический коэффициент сдвига $\Delta n/\Delta t$ для всех исследуемых полимеров практически не меняется с концентрацией раствора. Это значит, что эффект макроформы не вносит заметного вклада в измеряемое ДЛП (чего, конечно, нельзя сказать об эффекте микроформы). Об этом же свидетельствует постоянство величины $[n]/[\eta]$ во всей области молекулярных весов для орто-полизифира АПЭ-ІІІ и в высокомолекулярных областях для полизифиров пара- (АПЭ-І) и мета-структуры (АПЭ-ІІ) (табл. 1, рис. 3). Отсутствие зависимости $[n]/[\eta]$ от M для фракций и образцов АПЭ-ІІІ и высокомолекулярных фракций и образцов АПЭ-ІІ означает, что конформации их молекул в исследованной области молекулярных весов могут быть описаны гауссовым клубком, а оптический коэффициент сдвига определяется соотношением Куна

$$([n]/[\eta])_\infty = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2+2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (1)$$

где $\alpha_1 - \alpha_2$ — оптическая сегментная анизотропия червеобразной цепи, моделирующей молекулу полимера.

Для АПЭ-І, наиболее жесткого из трех исследованных нами полизифиров, величина $[n]/[\eta]$ в области средних и малых M убывает с уменьше-

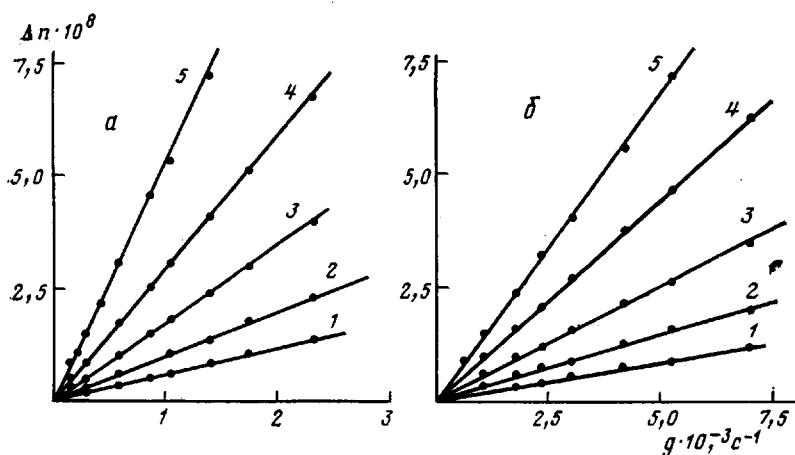


Рис. 1. Зависимости двойного лучепреломления от градиента скорости потока в тетрахлорэтане для фракций АПЭ-І с $M=2,33 \cdot 10^4$ (а) и АПЭ-ІІІ с $M=2,51 \cdot 10^4$ (б) при различных концентрациях. а: $c=0,1$ (1); 0,19 (2); 0,34 (3); 0,53 (4) и 0,81 г/дл (5); б: $c=0,45$ (1); 0,74 (2); 1,23 (3); 2,20 (4) и 3,05 г/дл (5)

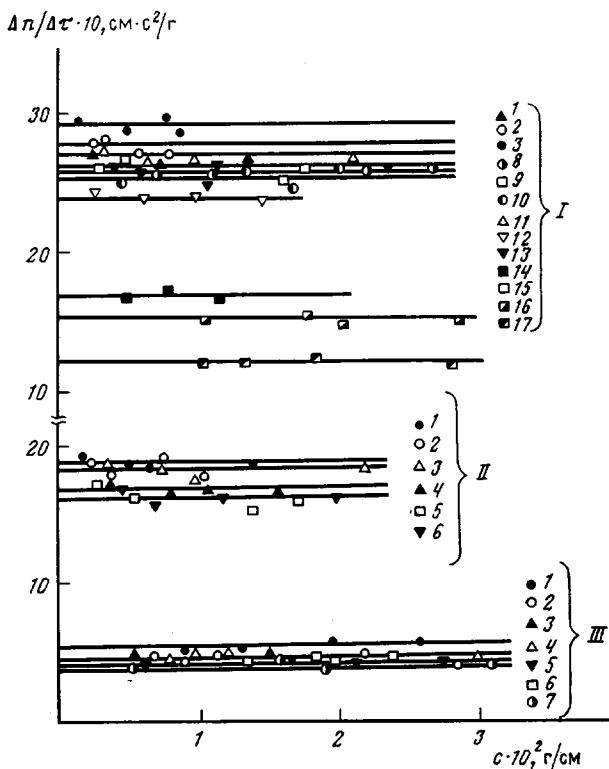


Рис. 2. Зависимости оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ от концентрации c . Номера точек для фракций и образцов АПЭ-І, АПЭ-ІІ и АПЭ-ІІІ соответствуют номерам фракций в табл. 1

нием молекулярного веса, что отражает отклонение оптических свойств молекул от свойств гауссовых цепей. Для этого полимера зависимость $[n]/[\eta]$ от M может быть описана теорией ДЛП для червеобразных цепей [6], согласно которой

$$([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty = (1 + M_0 S/M)^{-1}, \quad (2)$$

где S – число повторяющихся звеньев цепи в сегменте Кунда. Теоретическая кривая I на рис. 3, соответствующая уравнениям (1) и (2), при определенном выборе значений параметров $\alpha_1 - \alpha_2 = 380 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и $S = 2,7$

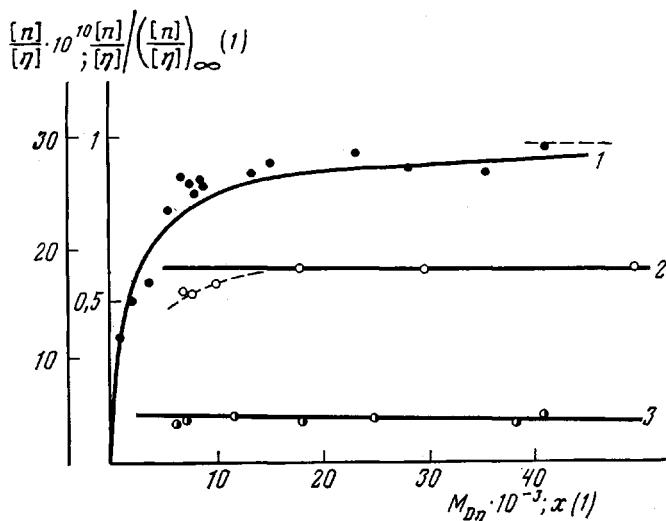


Рис. 3. Зависимости приведенного двойного лучепреломления $\frac{[n]}{[\eta]}$ от ММ для АПЭ-І (1), АПЭ-ІІ (2) и АПЭ-ІІІ (3). Для АПЭ-І на осах указаны также величины $\frac{[n]/[\eta]}{([n]/[\eta])_\infty}$ в зависимости от параметра $x = \frac{2M}{(M_0 S)}$

(табл. 2) наилучшим образом совмещается с точками на том же рисунке, представляющими экспериментальную зависимость $[n]/[\eta]$ от ММ для АПЭ-І. Таким образом, динамооптический метод дает возможность независимого определения сегментной оптической анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ АПЭ-І и числа S повторяющихся звеньев его цепи в сегменте Куна.

Если, кроме того, воспользоваться длиной повторяющегося звена $\lambda = 28 \times 10^{-8}$ см [4] (табл. 2), соответствующей транс-структуре молекул АПЭ-І, можно определить длину сегмента Куна $A = S\lambda = 76 \times 10^{-8}$ см и анизотропию единицы длины цепи $\beta = (\alpha_1 - \alpha_2)/A = 5 \cdot 10^{-17}$ см² (табл. 2). Значение A , полученное по данным ДЛП, согласуется с результатами его определения из гидродинамических данных для транс-цепи $A = 80 \cdot 10^{-8}$ см [4] (табл. 2). Анизотропия единицы длины β для транс-цепи соответствует значениям, которые были получены для ароматических полизифиров, имеющих сходную структуру молекулярной цепи [1, 7].

Если использовать значение λ , соответствующее цис-транс-цепи, величина A , по данным ДЛП, для АПЭ-І (табл. 2) плохо коррелирует с длиной сегмента, полученной из гидродинамических данных. Этот результат, по-видимому, отражает тот факт, что транс-цепь наиболее адекватно представляет вытянутую конформацию молекул АПЭ-І.

Таблица 2

Оптические и конформационные характеристики молекул *пара*-, *мета*- и *орто*-ароматических полизифиров

| Полизифир | $\left(\frac{[n]}{[\eta]}\right)_\infty \times 10^{10}$, см·с ² /г | $(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см ³ | S | $\lambda \cdot 10^8$, см [4] | $A \cdot 10^8$, см [4] | $A \cdot 10^8$, см [4] | $\beta \times 10^{17}$, см ² |
|-----------|---|--|-----|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| АПЭ-І | 30 | 380 | 2,7 | $\frac{28}{23}$ | $\frac{80}{98}$ | $\frac{76}{62}$ | 5 6,1 |
| АПЭ-ІІ | 18,2 | 228 | — | $\frac{29}{22}$ | $\frac{54}{70}$ | — | 4,2 3,3 |
| АПЭ-ІІІ | 4,6 | 57,5 | — | $\frac{24}{16}$ | $\frac{46}{70}$ | — | 1,2 0,8 |

* В числителе — для транс-цепи, в знаменателе — для цис-транс-цепи.

Для АПЭ-II и АПЭ-III величины $[n] / [\eta]$ во всей области ММ остаются близкими к их значениям ($[n] / [\eta]$)_∞, представленным в табл. 2. Поэтому динамооптический метод (без привлечения данных других методов) в применении к данным полимерам позволяет определить по уравнению (1) лишь их сегментную оптическую анизотропию (табл. 2). Однако, если кроме этих данных использовать значения A , полученные гидродинамическим методом, можно определить и анизотропию единицы длины цепи β . Величина β для *транс*-цепи АПЭ-II близка к значениям β , полученным как для *транс*-цепи АПЭ-I, так и для исследованного ранее *пара*-мета-ароматического полиэфира [1]. Для *цис-транс*-цепи этого же полимера β несколько меньше. Значительно меньшую величину имеет анизотропия АПЭ-III. Эта величина близка к значению β , полученному ранее для ароматического полиэфира, не имеющего фенолфталеиновых групп, но, как и АПЭ-III, содержащего *ортого*-фениленовые циклы в цепи [3].

Резкое уменьшение анизотропии ароматического полиэфира при введении в его цепь фениленовых циклов в *ортого*-положении объясняется тем, что доля, вносимая в анизотропию цепи каждым фениленовым циклом, пропорциональна величине $(3 \cos^2 \varphi - 1)$, где φ — угол, образуемый связью внутримолекулярного вращения (виртуальная связь $\Delta/2$ [4]) с направлением червеобразной цепи [3, 6]. В молекулярной цепи, содержащей *ортого*-фениленовые циклы, для значительной части *пара*-фениленовых циклов, входящих в цепь, угол φ может быть больше 55° , следовательно, эти циклы могут вносить отрицательный вклад в оптическую анизотропию молекулярной цепи, резко снижая положительную величину β .

ЛИТЕРАТУРА

- Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Беляева Е. В., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2368.
- Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Бушин С. В., Беляева Е. В., Черкасов В. А., Машошин А. И., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 713.
- Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Беляева Е. В., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1263.
- Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Бушин С. В., Машошин А. И., Черкасов В. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 2133.
- Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S. // Macromolek. Chem. 1985. B. 186. № 8. S. 1575.
- Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 223, 249.
- Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Бушин С. В., Машошин А. И., Черкасов В. А., Едински З., Сэк Д. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2298.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.V.1987

DYNAMOOPTICAL PROPERTIES OF MOLECULES OF AROMATIC POLYESTERS CONTAINING PARA-, METHA- AND ORTHO-PHENYLENE CYCLES AND PHEHOLPHTHALEINE GROUPS IN THE CHAIN

Tsvetkov V. N., Andreeva L. N., Bushin S. V., Mashoshin A. I.,
Bililbin A. Yu., Skorokhodov S. S.

Summary

Flow birefringence of dilute solutions of three aromatic polyesters of various molecular structure in tetrachlorethane has been studied. Introducing of phenylene cycles in ortho-position into the chain of aromatic polyester is shown to result in sharp decrease of the optical anisotropy of macromolecules.