

УДК 541.64 : 532.13 : 535.557

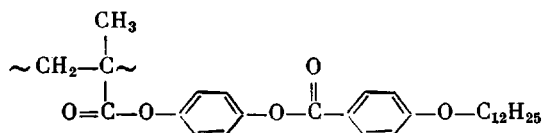
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ И ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОТОКЕ НЕКОТОРЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ С МЕЗОГЕННЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

Штенникова И. Н., Корнеева Е. В., Колбина Г. Ф.

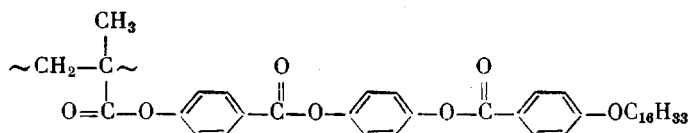
Приведены результаты исследования температурной зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ и ДЛП в потоке для двух гребнеобразных полимеров в разных растворителях. В тех растворителях, где размеры макромолекул меньше, изменение $[\eta]$ характеризуется положительным температурным коэффициентом и наоборот. Изменения размеров макромолекул с температурой находят отражение в изменении величины ДЛП.

Характерной особенностью гребнеобразных макромолекул с мезогенными боковыми группами является сочетание сравнительно гибкой основной цепи и более жестких взаимодействующих между собой боковых ответвлений. Макромолекулы этих полимеров в растворе имеют конформацию компактного, практически непротекаемого гауссова клубка, размеры которого зависят от свойств используемого растворителя [1, 2].

В настоящей работе с целью изучения влияния температуры на конформационные свойства гребнеобразных макромолекул выполнены измерения зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ и ДЛП в потоке от температуры для термотропных гребнеобразных полимеров



поли-*n*-метакрилоилоксифенил-лаурил-оксибензоат (ПМБ-12)



поли-*n*-метакрилоилбензоат-*n*-гексадецилбензоат-гидрохинон (ПМБГ)

Методики измерения ДЛП в потоке и $[\eta]$, а также определение ММ исследуемых полимеров описаны ранее [2,3]. Ниже приведены значения $[\eta]$ для фракций исследованных полимеров (ПМБ-12, в числителе для растворов в хлороформе, в знаменателе — в тетрагидрометане)

$M \cdot 10^{-6}$	0,67	0,46
$[\eta] \cdot 10^{-2}$	0,92/0,22	0,88/0,18

(ПМБГ, в числителе для растворов в хлороформе, в знаменателе — в бензоле)

$M \cdot 10^{-6}$	1,27	0,22
$[\eta] \cdot 10^{-2}$	1,2/0,24	0,58/0,11

Как видно, $[\eta]$ фракций в различных растворителях изменяется в несколько раз, при этом установлено, что ММ полимера остается неизменной, а растворы молекулярными [2,3].

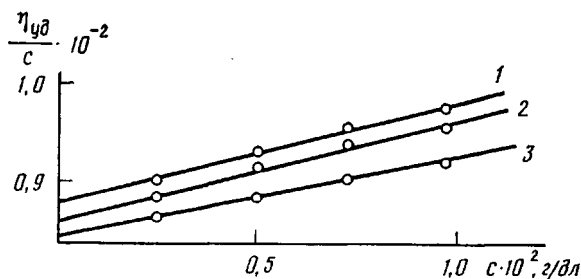


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{сп}}/c$ фракций ПМБ-12 ($M=0,67 \cdot 10^6$) от концентрации полимера при 10 (1), 21 (2) и 50 (3)

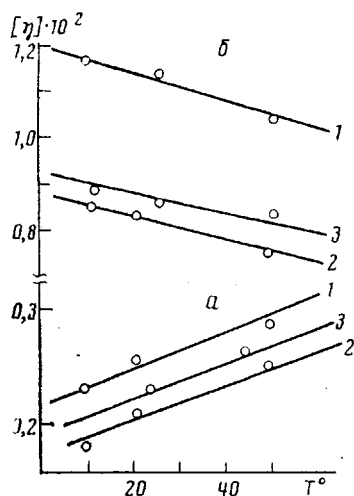


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от температуры: *a* — растворы ПМБ-12 с $M \cdot 10^{-6} = 1,1$ (1), 0,67 (2) в тетрагидрофуране, ПМБГ в бензоле с $M \cdot 10^{-6} = 1,27$ (3); *b* — растворы в хлороформе ПМБГ с $M \cdot 10^{-6} = 1,27$ (1), ПМБ-12 с $M \cdot 10^{-6} = 1,1$ (2) и с $M \cdot 10^{-6} = 0,67$ (3)

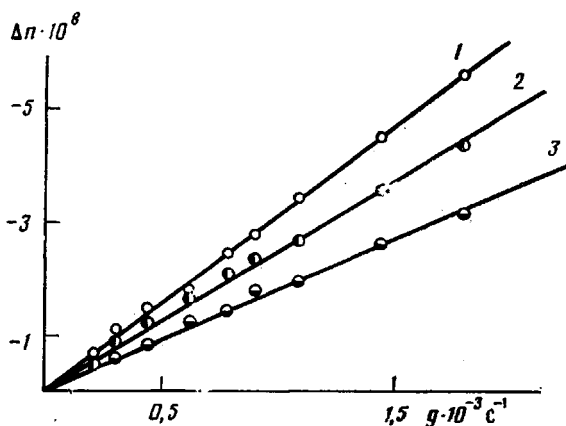


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g при 10 (1), 21 (2) и 50 (3) для фракции ПМБ-12 ($M \cdot 10^{-6} = 0,67$) в тетрагидрофуране

На рис. 1 изображены зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{сп}}/c$ раствора от концентрации полимера c в области температур 11–50° для фракций ПМБ-12 с $M=0,67 \cdot 10^6$. На рис. 2 $[\eta]$ фракций ПМБГ и ПМБ-12 представлены как функция температуры.

Величина ДЛП в потоке Δn , как видно из рис. 3, также существенно зависит от температуры. На рис. 4 представлены температурные зависимости $\Delta n/gc\eta_0$ и $\Delta n/g(\eta-\eta_0)$, определенные при малых концентрациях (g — градиент скорости; η , η_0 — вязкость раствора и растворителя соответственно).

Причинами, вызывающими изменение вязкости с ростом температуры, могут быть изменение степени набухания макромолекулы с улучшением качества растворителя (эффект дальнего действия), изменение потенциальной энергии вращения вокруг основных связей (эффект ближнего действия) [1–9]. Экспериментальное исследование влияния температуры на $[\eta]$ и ДЛП для разных систем полимер — растворитель [4–9] показало, что для гибкоцепных полимеров, как правило, при повышении температуры наблюдается возрастание размеров молекул и $[\eta]$ вследствие улучшения качества растворителя и роста «объемных» эффектов [5]. При этом величина оптического коэффициента сдвига $\Delta n/g(\eta-\eta_0)$ остается неизменной, отражая то, что оптическая анизотропия молекул (как собственная, так и формы) от качества растворителя не зависит [4, 5]. Для макромолекул с высокой равновесной жесткостью эффекты

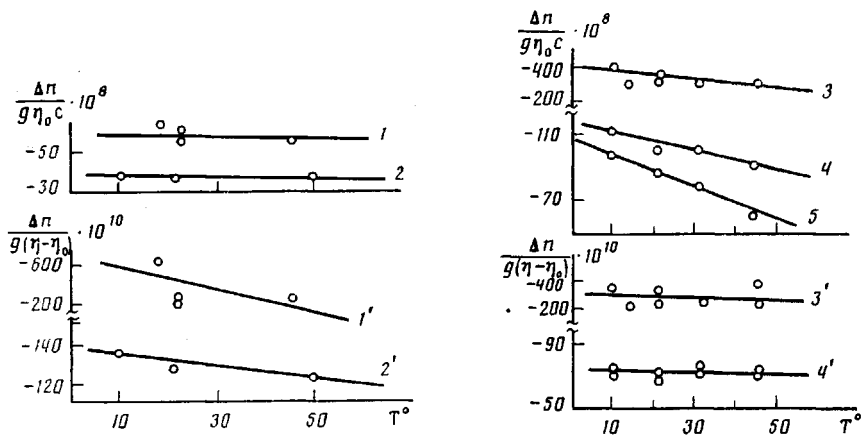


Рис. 4. Зависимости величин $\Delta n/g\eta_0 c$ (1-5) и $\Delta n/g(\eta-\eta_0)$ (1'-4') от температуры для ПМБГ в бензоле (1, 1') и хлороформе (3, 3') и для ПМБ-12 в тетрагидрометане (2, 2') и хлороформе (4, 4', 5)

исключенного объема не оказывают влияния на размеры молекул, и величины $[\eta]$ практически не зависят от температуры [6].

Для исследованных в настоящей работе гребнеобразных полимеров отмечено, что в тех растворителях, где размеры макромолекул меньше (меньшие $[\eta]$), рост температуры приводит к возрастанию $[\eta]$ и, следовательно, к росту размеров макромолекулы, как и для гибкоцепных полимеров при улучшении термодинамического качества растворителя. Температурный коэффициент вязкости в этом случае положителен и равен $d \ln [\eta] / dT = 0,0064 \pm 0,0004$.

Напротив, в тех растворителях, в которых внутримолекулярное взаимодействие определяет большие размеры молекул (ПМБГ и ПМБ-12 в хлороформе), повышение температуры приводит к уменьшению $[\eta]$. Это падение $[\eta]$ характеризуется отрицательным температурным коэффициентом $d \ln [\eta] / dT$, средняя величина которого для представленных на рис. 2, б зависимостей составляет $0,0030 \pm 0,0002$. Подобное уменьшение $[\eta]$, характеризующееся близким по абсолютной величине отрицательным коэффициентом $d \ln [\eta] / dT$, наблюдалось для растворов некоторых эфиров целлюлозы [7, 8], и было интерпретировано [7] как уменьшение равновесной жесткости молекулярной цепи, уменьшение размеров сегмента Куна. Можно полагать, что и в данном случае повышение температуры сопровождается некоторым уменьшением жесткости основной цепи. Изменение жесткости молекулярной цепи полимера ПМБГ в 3 раза было отмечено при переходе от одного растворителя к другому [2]. Возможно, что причина изменения жесткости основной цепи как при варьировании температуры, так и при смене растворителя одна — изменение характера взаимодействия боковых мезогенных групп с растворителем, определяющего конформационные свойства макромолекул этого класса полимеров.

Изменение размеров макромолекул исследуемых полимеров с температурой отражается и на их оптических характеристиках. В тех растворителях, где $[\eta]$ возрастает с ростом температуры (рис. 2, а), величина $\Delta n/g\eta_0 c$ (определенная при конечных концентрациях) остается практически неизменной, а величина $\Delta n/[g(\eta-\eta_0)]$, пропорциональная оптической анизотропии макромолекулы, с ростом температуры убывает. Такая же закономерность наблюдалась для поли-*n-n*-метакрилоилоксифенил-пентил-оксibenзоата [1]: при изменении качества растворителя с увеличением размеров молекулы коэффициент оптического сдвига молекулы убывает (рис. 4).

Это изменение ДЛП отражает изменение характера взаимодействия боковых групп. Улучшение качества растворителя (в данном случае за счет температуры) ведет к уменьшению степени свернутости макромо-

лекулы и уменьшению взаимодействия мезогенных групп, что сопровождается уменьшением степени внутримолекулярного ориентационного порядка боковых цепей n , соответственно, уменьшением наблюдаемого ДЛП (рис. 4, кривые 1', 2').

В тех растворителях, где величина $[\eta]$ падает с ростом температуры, пропорционально убывает и величина $\Delta n/gc\eta_0$, значение величины $\Delta n/[g(\eta-\eta_0)]$ остается практически неизменным (рис. 4, кривые 3-5, 3', 4'). В данном случае, по-видимому, некоторое изменение взаимодействия боковых цепей в менее компактном молекулярном клубке не сказывается существенно на степени внутримолекулярной упорядоченности.

Различный характер температурной зависимости $[\eta]$ в разных растворителях для представленных в работе мезогенных полимеров, по-видимому, отражает их сложное строение и влияние природы растворителя на взаимодействие мезогенных боковых групп и, следовательно, на степень внутримолекулярной упорядоченности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Колбина Г. Ф., Константинов И. И., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2528.
2. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Колбина Г. Ф., Бушин С. В., Машошин А. И., Лавренко П. Н., Батурин А. А., Америк Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 319.
3. Штенникова И. Н., Корнеева Е. В., Колбина Г. Ф., Бушин С. В., Смирнов К. П., Константинов И. И., Гребнева В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 493.
4. Цветков В. Н., Бычкова В. Е., Саввон С. М., Некрасов И. Н. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 9. С. 1407.
5. Цветков В. Н., Любина С. Я. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 1. С. 75.
6. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 379.
7. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Андреева Л. Н., Линов К. И., Даугценберг Г., Филипп Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2579.
8. Noordermeer Y. W. M., Darjanani R. Janeschitz-Kriegl. 1975. V. 16. P. 359.
9. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 328.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 29.VI.1987

TEMPERATURE DEPENDENCE OF INTRINSIC VISCOSITY AND FLOW BIREFRINGENCE OF SOME COMB-LIKE POLYMERS HAVING MESOGENIC SIDE GROUPS

Shtennikova I. N., Korneeva Ye. V., Kolbina G. F.

Summary

Temperature dependence of the intrinsic viscosity $[\eta]$ and flow birefringence for two comb-like polymers in various solvents has been studied. In solvents where the dimensions of macromolecules are lesser the change of $[\eta]$ is characterized by the positive temperature coefficient and vice versa. The change of macromolecules dimensions with temperature result in the change of the flow birefringence value.