

УДК 541.64:539.199:535.5:532.77

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ
пара-АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА ПО ДАННЫМ ДИФФУЗИИ,
ВИСКОЗИМЕТРИИ И ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ
В ПОТОКЕ ИХ РАСТВОРОВ**

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

Методами поступательной диффузии, вискозиметрии и ДЛП изучены гидродинамические и оптические свойства *пара*-ароматического полиэфира различной ММ в дихлоруксусной кислоте. Показано, что макромолекулы полиэфира проявляют в явлении ДЛП свойства кинетически жестких червеобразных цепей и характеризуются параметром равновесной жесткости – длиной сегмента Куна $A = (380 \pm 50)$ Å, фактором заторможенности внутреннего вращения $\sigma = 1,1$, анизотропией единицы длины цепи $\beta = 8,6 \cdot 10^{-17}$ см².

Ароматические полиэфиры (АПЭ), также как ароматические полiamиды (АПА), имеют важнейшее значение для получения термостойких и высокопрочных материалов, в первую очередь синтетических волокон [1]. Такая возможность их использования связана с тем, что как АПА, так и АПЭ могут находиться в мезоморфном (ЖК) состоянии. При этом, однако, если ЖК-состояние АПА осуществляется в их концентрированных растворах (лиотропный мезоморфизм), то жидкий кристалл АПЭ возникает в массе полимера в соответствующем температурном интервале (термотропный жидкий кристалл).

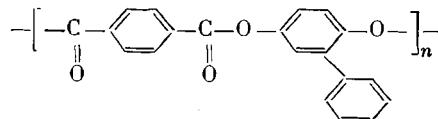
Возможность получения устойчивых молекулярных растворов АПА (в сильных неорганических кислотах) позволила детально исследовать их конформационные характеристики [2]. При этом оказалось, что способность АПА к лиотропному мезоморфизму существенно зависит от равновесной жесткости его макромолекул, характеризуемой длиной сегмента Куна [3, 4], а причиной высоких значений A , характерных для *n*-АПА, является копланарная *транс*-структура их амидных групп, придающая полимерной цепи конформацию коленчатого вала [5].

Молекулярная структура АПЭ сходна со структурой АПА, поскольку копланарность и транссоидность – геометрические свойства, наличие которых следует ожидать не только у амидных, но также и у сложноэфирных групп. Поэтому можно считать, что и жесткость молекулярных цепей *n*-АПЭ, как у *n*-АПА, должна быть достаточно высока, что соответствует их термотропной мезогенности [6].

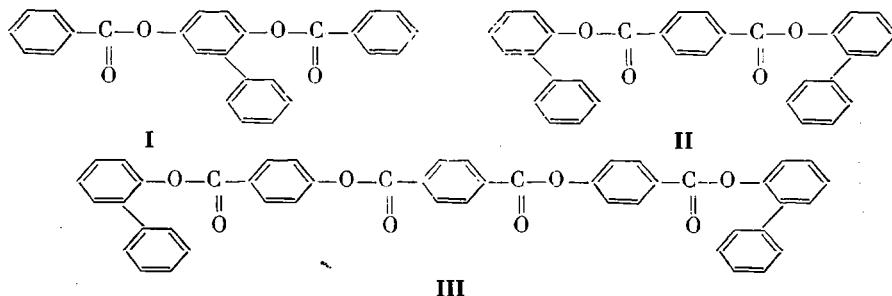
Однако получение количественных данных о равновесной жесткости молекул *n*-АПЭ наталкивается на серьезные трудности, поскольку в обычных органических растворителях они, как *n*-АПА, нерастворимы, а в сильных неорганических кислотах в отличие от АПА немедленно деструктируют. Поэтому первые исследования конформационных свойств молекул АПЭ в разбавленных растворах были выполнены с образцами, содержащими кроме *пара*-ароматических звеньев, также и пропановые [7], алкильные [8] или *мета*-фениленовые [9] фрагменты, уменьшающие жесткость полимерной цепи и позволяющие растворять полимер в некоторых органических растворителях. Эти исследования позволили сделать лишь приближенную оценку жесткости молекул *n*-АПЭ путем экстраполяции соот-

всегда имеющих для композиционных АПЭ на область полностью *пара*-ароматического полимера [7].

В настоящей работе изучены гидродинамические и динамооптические свойства молекул полностью *пара*-ароматического полиэфира в разбавленных растворах в дихлоруксусной кислоте (ДХУК). Полная растворимость полимера обеспечивается спецификой молекулярной структуры его цепи, при которой каждый второй фениленовый цикл цепи содержит фенильный цикл в качестве заместителя



Кроме образцов этого полимера с различной ММ исследовали также индивидуальные соединения, моделирующие повторяющееся звено полимерной цепи



n-АПЭ обычно получают поликонденсацией в расплаве диацетильного производного фенилгидрохинона с терефталевой кислотой. Из-за высокой температуры процесса и протекания побочных реакций полимеры, полученные таким способом, обычно не пригодны для изучения в растворах. Поэтому образцы для настоящего исследования были получены поликонденсацией терефталоилхлорида с фенилгидрохиноном при 250° в 1-хлорнафталине.

Исследования поступательной диффузии, характеристической вязкости и двойного лучепреломления в потоке образцов и фракций изученного *n*-АПЭ, а также низкомолекулярных соединений I–III выполнены в ДХУК, плотность которой ρ^{21° 1,568, показатель преломления $n_s^{21^\circ}$ 1,457. Вязкости $\eta_0^{25^\circ}$ различных партий кислоты, используемых в качестве растворителя, приведены в табл. 1.

Измерения коэффициентов поступательной диффузии D проводили на поляризационном диффузиометре [10] в кювете для агрессивных сред [4] при 25°. Концентрации растворов полимеров составляли 0,03, низкомолекулярных веществ – 0,19 г/дл. Среднее значение инкремента показателя преломления, измеренного по площадям под интерференционными кривыми [10], составляет $dn/dc = 0,15$ для *n*-АПЭ и 0,095 для низкомолекулярных веществ. На рис. 1 представлены зависимости дисперсии кривых от времени (найдены по максимальной ординате и площади под кривой [10]); из наклонов зависимостей рассчитывали величины D в соответствии с уравнением $D = \overline{\sigma^2}/2t$.

Вискозиметрические измерения выполняли в капиллярном вискозиметре Оствальда. Значения характеристических вязкостей для всех образцов приведены в табл. 1.

Измерения ДЛП выполнены на установке с визуальной регистрацией величины эффекта [10] в титановом динамооптическом приборе с внутренним ротором. Высота ротора по ходу луча 4 см, ширина зазора 0,035 см.

Для растворов *n*-АПЭ в ДХУК измеряемое избыточное двойное лучепреломление Δn велико, имеет положительный знак, пропорционально градиенту скорости g . Для каждого из образцов величины оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t = -\Delta n/g(\eta - \eta_0)$ (η – вязкость раствора) в пределах погрешности остаются неизменными с изменением концентрации c . Для образцов 1–18 были измерены углы гашения α . Величины приведенного двойного лучепреломления $[\eta]/[\eta]$ и характеристической ориентации $[\chi/g]$ получены экстраполяцией величин $\Delta n/\Delta t$ и $(\chi/g)_{g \rightarrow 0} = \lim_{g \rightarrow 0} (45 - \alpha)/g$ к нулевому градиенту скорости и к бесконечному разбавлению (рис. 2 и 3). Для определения характеристической ориентации были использованы линейные участки зависимости $\alpha(g)$. Величины $[\eta]/[\eta]$ и $[\chi/g]$ представлены в табл. 1.

Гидродинамические данные. Изучаемые образцы *n*-АПЭ, обладая большой характеристической вязкостью, не обнаруживают скоростной седimentации при скорости вращения ротора 40 000 об/мин. Этот факт говорит

Таблица 1

Гидродинамические и оптические характеристики пара-ароматического полизифира и модельных соединений I–III в ДХУК

Образец, №	$[\eta]$, дж/г	$D \cdot 10^7$, см ² /с ($t=25^\circ$)	$M_\eta \cdot 10^{-3}$	$M_D \cdot 10^{-3}$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$, см · с ² · г ⁻¹	$[x/g] \cdot 10^5$, рад · с	G_{M_η}	G_{M_D}
1	6,75	0,33	6,49	42,4	29,6	192	3,4	0,936
2	5,75	0,37	6,49	37,8	26,5	182	2,4	0,370
3	4,70	0,335	6,49	31,8	29,4	172	2,4	0,530
4	4,14	0,36	6,49	28,4	26,7	176	2,15	0,61
5	3,63	—	6,08	25,3	—	172	1,75	0,63
6	2,88	—	6,08	22,8	—	202	—	—
7	2,86	0,45	6,14	20,3	22,2	167	1,15	0,66
8	2,80	0,48	6,53	20,1	19,1	174	1,43	0,89
9	1,91	0,62	6,53	15,1	13,8	159	0,82	0,94
10	1,89	0,59	6,21	15,1	15,5	177	—	—
11	1,87	0,65	6,16	14,7	14,0	155	0,80	1,01
12	1,85	0,61	6,16	14,7	15,2	148	0,94	1,21
13	1,81	0,65	6,21	14,4	13,8	160	0,87	1,17
14	1,79	0,69	6,14	14,4	14,6	163	0,78	1,07
15	1,70	0,61	6,14	13,9	15,2	144	0,94	1,40
16	1,23	0,77	6,16	11,0	11,5	—	—	—
17	1,21	0,75	6,40	10,8	11,3	125	—	—
18	0,87	1,03	6,16	8,6	7,9	105	0,29	1,37
19	0,79	1,04	6,40	7,9	7,5	110	—	—
20	0,78	1,05	6,08	7,8	7,8	97,2	—	—
21	0,75	0,97	6,53	7,6	7,9	121	—	—
22	0,64	1,04	7,16	6,7	6,4	135	—	—
23	0,38	1,60	5,64	4,8	4,9	87	—	—
24	0,35	—	6,49	4,4	—	87	—	—
25	0,33	1,47	7,16	4,9	4,1	105	—	—
26	0,31	1,65	5,64	4,0	4,8	100	—	—
27	0,245	—	6,49	3,5	—	55,5	—	—
28	0,200	1,85	6,40	3,0	3,5	52,0	—	—
I	0,040	5,90	5,64	395	—	2,8	—	—
II	0,046	6,14	5,64	470	—	2,0	—	—
III	0,063	4,93	5,65	708	—	10,7	—	—

о небольших величинах масс молекул при сильной развернутости молекулярных цепей.

Естественный путь анализа данных измерений $[\eta]$ и D – сопоставление экспериментальной взаимосвязи величин $[\eta]$ и D с результатами модельных расчетов для червеобразной цепи.

На рис. 4 представлены результаты расчетов величин $M_L[\eta]$ (M_L – молекулярная масса единицы длины цепи) и $\eta_0 D$ для червеобразного цилиндра, согласно [11, 12], при длинах цилиндра L , охватывающих интервал от 100 до 1500 Å, величинах сегмента Куна $A=100, 200, 400$ и 800 Å и диаметре цилиндра $d=3, 5$ и 8 Å. Представлены также результаты расчета для прямого цилиндра с теми же диаметрами.

Теоретические зависимости $\lg(M_L[\eta])$ от $\lg(\eta_0 D)$, соответствующие фиксированным значениям A и d , представлены тремя сериями слабоизогнутых кривых с постоянными значениями d для каждой серии. Их вогнутость направлена вниз, а кривизна возрастает при уменьшении длины сегмента Куна A . Для прямого цилиндра зависимости $\lg(M_L[\eta])$ от $\lg(\eta_0 D)$ прямолинейны. Наблюдается слабое расхождение веера кривых при уменьшении диаметра d червеобразного цилиндра.

На этом же рисунке представлены данные измерений $[\eta]$ и $\eta_0 D$ для образцов исследованного n -АПЭ. Значение $M_L=25,3$ Å⁻¹, используемое при расчете величин $M_L[\eta]$, найдено согласно химической структуре полимера. Сопоставление экспериментальных точек и теоретических кривых, характеризуемых постоянными значениями A , показывает, что связанные с изменением d различия теоретических кривых находятся за пределами разброса точек. Экспериментальные данные при различных значениях $d=3, 5$ и 8 Å можно удовлетворительно описать теоретическими кривыми, соответствующими длине сегмента Куна $A=400$ Å.

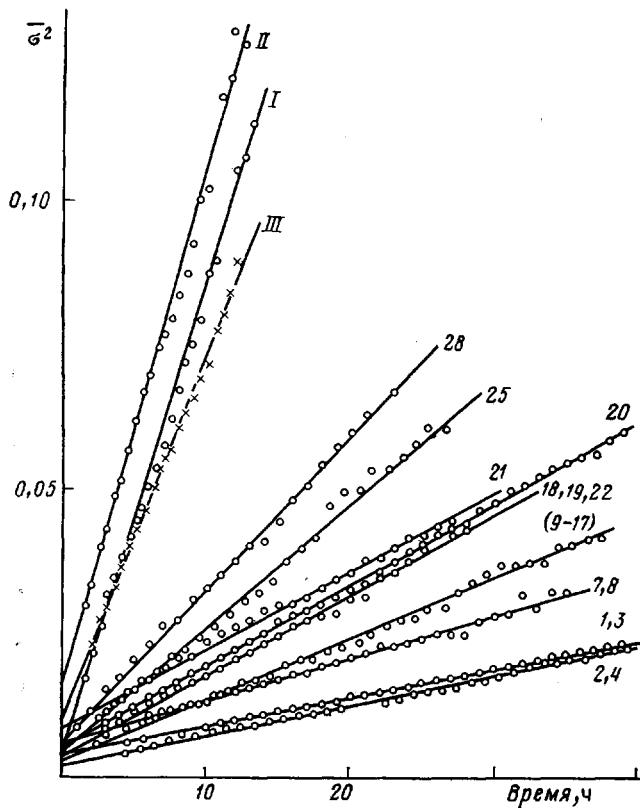


Рис. 1. Зависимости дисперсии $\overline{\sigma^2}$ диффузионных кривых от времени для некоторых образцов n -АПЭ и индивидуальных соединений. Здесь и на других рис. номера прямых соответствуют номерам образцов табл. 1

На рис. 5 представлены теоретические зависимости $\lg(M_L[\eta])$ от $\lg L$ и $\lg(\eta_0 D)$ от $\lg L$, соответствующие выбранному значению длины сегмента Куна $A=400 \text{ \AA}$ для трех значений d . Зависимости представляются кривыми с наклонами, уменьшающимися при увеличении длины цепи L . Это свойство рассматриваемых зависимостей обычно для полужестких цепей, в которых проявляются эффекты протекания. Зависимости $\lg(M_L[\eta])$ от $\lg L$ могут быть аппроксимированы парами прямых, зависимости $\lg(\eta_0 D)$ от $\lg L$ — одной прямой во всем интервале L . В табл. 2 представлены параметры уравнений Марка — Куна — Хаувинка, описывающих выбранные аппроксимирующие прямые, вида $[\eta] = K_\eta M^a$, $D = K_D M^{-b}$.

Величины ММ, полученные из измерений $[\eta]$ по уравнению Марка — Куна — Хаувинка для значений $d=5 \text{ \AA}$ представлены в табл. 1.

Таблица 2

Параметры уравнений Марка — Куна — Хаувинка, аппроксимирующих теоретические зависимости $[\eta] = K_\eta M^a$ и $D = K_D M^{-b}$ от ММ, по данным расчета для модели червеобразной цепи при значениях $A=400 \text{ \AA}$ и $d=3, 5, 8 \text{ \AA}$

ММ	$K_\eta \cdot 10^4$ при d			$K_D \cdot 10^4$ при d			a, b^* при d		
	3 \AA	5 \AA	8 \AA	3 \AA	5 \AA	8 \AA	3 \AA	5 \AA	8 \AA
$(2,5-16) \cdot 10^3$	1,03	3,37	7,08	—	—	—	1,49	1,38	1,31
$(16-40) \cdot 10^3$	12,9	25,6	32,4	—	—	—	1,22	1,17	1,16
$(2,5-40) \cdot 10^3$	—	—	—	7,09	5,39	4,03	0,77	0,75	0,73

* Последняя строка — значения b .

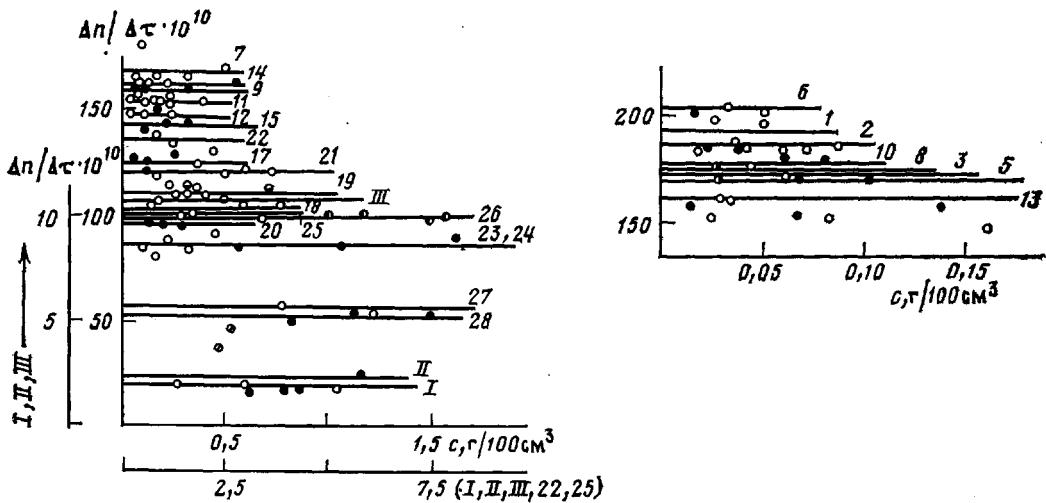


Рис. 2. Примеры зависимостей оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ от концентрации с для образцов n-АПЭ

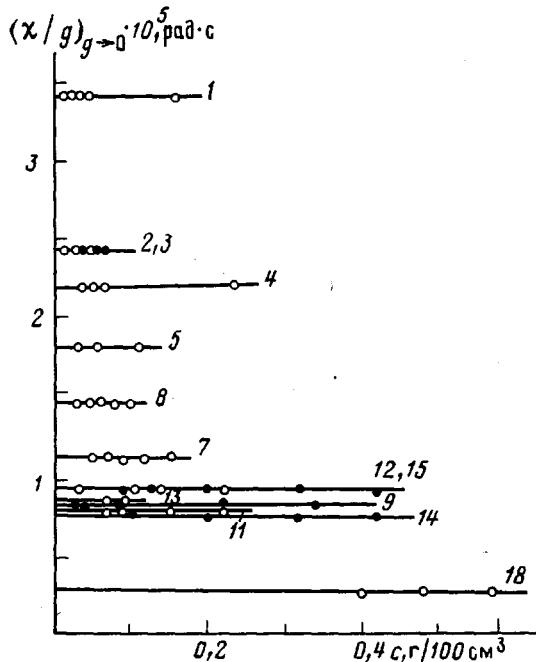


Рис. 3. Зависимости начальных наклонов $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ углов ориентации от концентрации с для n-АПЭ в ДХУК

Для определения ММ могут быть также использованы данные измерений D . Метод, основанный на использовании уравнения для коэффициента поступательного трения прямого цилиндра, применяли ранее для АПА [13] в связи со слабой зависимостью D от жесткости слабо изогнутой молекулярной цепи. В табл. 1 приведены величины M_D , рассчитанные по экспериментальным значениям $\eta_0 D$ n-АПЭ согласно уравнению

$$\eta_0 D = \frac{kT}{3\pi} \frac{M_L}{M} \left\{ \ln M - \ln M_L d + 0,3863 + 0,6863 \frac{M_L d}{M} - \right. \\ \left. - 0,0625 \left(\frac{M_L d}{M} \right)^2 - 0,1042 \left(\frac{M_L d}{M} \right)^3 - 0,000651 \left(\frac{M_L d}{M} \right)^4 \right\} \quad (1)$$

где k — константа Больцмана, T — абсолютная температура.

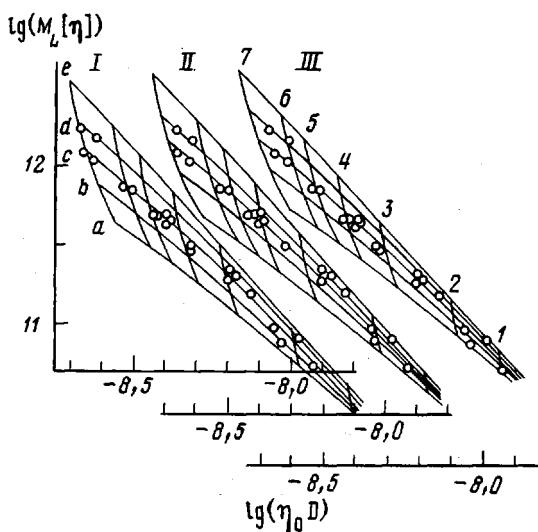


Рис. 4. Экспериментальные логарифмические зависимости величин $M_L[\eta]$ от $\eta_0 D$ (точки) и теоретические кривые, рассчитанные для длин молекул L от 100 до 1500 Å (1–7), длин сегментов Куна $A=100$ (а), 200 (б), 400 (с), 800 Å (д) и ∞ (е) и диаметров молекул $d=3$ (I), 5 (II) и 8 Å (III)

Величины M_D хорошо согласуются с величинами M_n , найденными ранее, за исключением двух наиболее высокомолекулярных фракций, для которых различие в M_n и M_D вызвано проявлением гибкости цепи в поступательной диффузии.

По величинам $[\eta]$ и D для низкомолекулярных индивидуальных соединений найдены значения гидродинамического инварианта $A_0=\eta_0 D([\eta]M/100)^{1/2}/T$, равные $2,8 \cdot 10^{-17}$ (I), $3,22 \cdot 10^{-17}$ (II) и $3,32 \cdot 10^{-17}$ Дж/К (III). Эти величины A_0 хорошо корректируют с расчетными для значений $x=-2L/A=0,082$ (I), $0,098$ (II) и $0,147$ (III) при тех же A и d , которые использовались при определении ММ n -АПЭ.

Углы ориентации. Используя экспериментальные значения $[\chi/g]$ и $[\eta]$, молекулярные массы M_n или M_D , представленные в табл. 1, можно вычислить коэффициенты G в соотношении

$$\left[\frac{\chi}{g} \right] = G \frac{M [\eta] \eta_0}{RT} \quad (2)$$

Теоретическое значение коэффициента G в уравнении (2) зависит от модельных представлений, используемых для описания гидродинамического поведения макромолекулы в растворе и для монодисперсного по массам полимера, может лежать в интервале от 0,1 до 0,67 [14–16].

Две серии значений коэффициентов G , соответствующие либо M_n , либо M_D , представлены в табл. 1 и на рис. 6 в зависимости от длины цепи L . На этом же рисунке прямые A и B соответствуют теоретическому значению G для кинетически жестких гауссовых клубков с сильным ($G=0,52$) и слабым ($G=0,67$) гидродинамическим взаимодействием [16]. Следует отметить, что численные значения G для исследованного n -АПЭ значительно выше, чем для гибкоцепных полимеров (для поли- α -метилстирола, например, $G=0,2$ [17]), но коррелирует со значениями G для АПА [4]. Значительное возрастание коэффициента G с уменьшением длины цепи может быть следствием молекулярно-массовой полидисперсности исследованных образцов [4]. Разброс экспериментальных точек $G(L)$ обусловлен рядом причин, и прежде всего, точностью, с которой определены ММ. Кроме того, из-за плохой растворимости n -АПЭ, растворы приходилось прогревать при высокой температуре, что могло сопровождаться деструкцией полимера и соответственно приводить к различной полидисперсности образцов.

Двойное лучепреломление в потоке. Как следует из данных табл. 1, величина $[n]/[\eta]$ возрастает в несколько раз (от $52 \cdot 10^{-10}$ до $200 \cdot 10^{-10}$ г⁻¹.

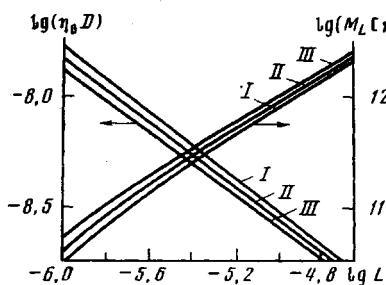


Рис. 5

Рис. 5. Теоретические зависимости $\lg(M_L[\eta])$ от $\lg L$ и $\lg(\eta_0 D)$ от $\lg L$ для $A=400 \text{ \AA}$ и $d=3$ (I), 5 (II) и 8 \AA (III)

Рис. 6. Зависимость коэффициента $G=(\chi/g)RT/M(\eta)_0$ от длины цепи L для n -АПЭ в ДХУК. Штриховые прямые – теоретические значения G для кинетически жестких клубков с сильным (A) и слабым (B) гидродинамическим взаимодействием [16]: 1 – расчет с использованием M_n , 2 – M_D

$\cdot \text{см} \cdot \text{с}^2$) при увеличении ММ от 3000 до 40 000. Для образцов с характеристической вязкостью больше 3,0 дL/г величина $[n]/[\eta]$ слабо меняется с ММ. Это свидетельствует о том, что конформация макромолекулы при $M>20\,000$ близка к гауссову клубку.

Сопоставление экспериментально найденной зависимости $[n]/[\eta]=f(L)$ с теоретической является одним из независимых методов количественного определения равновесной жесткости полимеров. Гидродинамические данные показали, что данный полимер характеризуется достаточно высокой равновесной жесткостью. Поэтому для количественного определения конформационных и оптических характеристик следует воспользоваться теорией ДЛП для кинетически жестких червеобразных цепей [18].

Согласно этой теории ДЛП

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \left(\frac{[n]}{[\eta]} \right)_{\infty} \Phi(x), \quad (3)$$

где $\Phi(x)=x/(x+2)$, а $([n]/[\eta])_{\infty}=\frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2+2)^2}{n_s} \beta A$ является асимптотическим пределом величины $([n]/[\eta])_{\infty}$ при $x \rightarrow \infty$; β – анизотропия единицы длины цепи. Из графика, представленного на рис. 7, следует, что теоретическая зависимость (3) (сплошная кривая на рисунке) наилучшим образом соответствует экспериментальным точкам при длине сегмента Куна $A=(350 \pm 50) \text{ \AA}$ и анизотропии $\beta=8,6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$. Значение A находится в хорошем согласии с результатами оценки равновесной жесткости из гидродинамических исследований.

Полученное для n -АПЭ значение $\beta=8,6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ существенно отличается от β для n -АПА, для которых оно равно $18 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ [4]. Эту разницу можно объяснить тем обстоятельством, что системы n -АПЭ – ДХУК и n -АПА – серная кислота (в которой проводили исследования [4]) характеризуются инкрементами показателя преломления $dn/dc=0,15$ и 0,26 соответственно. В связи с этим вклад эффекта микроформы [10] больше в случае n -АПА. Кроме того, может быть неодинаков и вклад, вносимый в оптическую анизотропию цепи эфирными и амидными группами.

Полученное для n -АПЭ значение β вместе с тем значительно больше, чем для исследованного ранее n -, m -АПЭ [9]. Это представляется вполне естественным, поскольку вклад, вносимый фенильным циклом в анизотропию червеобразной цепи, существенно зависит от направления *пара*-ароматической оси каждого фенильного цикла относительно направления червеобразной цепи. И если для n -АПЭ эти оси практически параллельны, то в случае n -, m -АПЭ *пара*-ароматическая ось фенильного цикла составляет угол 30° относительно направления червеобразной цепи.

Элементарный расчет показывает, что наличие фенильного цикла в качестве заместителя при фениленовом цикле изменит (уменьшит) оптическую анизотропию цепи на $\sim 5-7\%$.

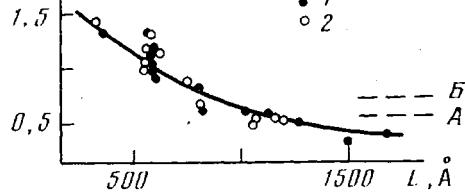


Рис. 6

Величина $A=380 \text{ \AA}$, определяемая из совокупности гидродинамических и динамооптических данных, близка к значениям A , известным для n -АПА [18]. Эта величина более чем втрое превосходит длину сегмента Куна, полученную ранее [19] для n -, m -АПЭ, содержащего в цепи *мета*-фениленовые циклы. Это представляется естественным, если учесть, что в отличие от последнего полимера в цепях n -АПЭ отсутствует механизм гибкости, связанный с изменением на 60° направления оси вращения в цепи в каждом *мета*-фениленовом цикле.

Если исходить из принципа аддитивности гибкостей [4, 19], число S повторяющихся («мономерных») звеньев в сегменте Куна будет определяться выражением

$$1/S = \sum_{i=1}^{i=v} (K_i/S_i), \quad (4)$$

в котором суммируются все параметры гибкости $1/S_i$, вносимые различными элементами повторяющегося звена цепи. При суммировании в уравнении (4) учитываются все v возможные механизмы гибкости цепи как структурные, так и деформационные [19, 20], тогда как K_i означает число элементов цепи (в повторяющемся звене), вносящих i -й механизм гибкости.

Для n -АПЭ основной (структурный) механизм гибкости связан с различием в величинах валентных углов при атомах углерода и кислорода эфирной группы. Параметр жесткости S_i , определяемый этим механизмом, как известно, равен

$$S_1 = \sigma^2 \left[(\delta/\Delta)^2 + \frac{1 + \cos \Delta\gamma}{1 - \cos \Delta\gamma} \right] / \left[\cos \frac{\Delta\gamma}{2} + \frac{\delta}{\Delta} \sin \frac{\Delta\gamma}{2} \right]^2, \quad (5)$$

где δ/Δ для n -АПЭ, как и для n -АПА, можно принять равным 0,2; σ – параметр заторможенности в цепи АПЭ. Точное значение $\Delta\gamma$ неизвестно. Так же как для амидной, для эфирной группы, в соответствии с литературными данными, можно принять $\Delta\gamma \approx 10^\circ$. Тогда, согласно (5), $S_1 = 130 \sigma^2$.

Другой возможный (деформационный) механизм гибкости цепи n -АПЭ связан с отклонением эфирной группы на угол φ от компланарной структуры в процессе ее теплового движения. Теория этого эффекта, изложенная в ряде публикаций [4, 19], приводит к выражению, определяющему параметр жесткости цепи S_2

$$S_2 = 2\sigma^2 / \sin^2 \theta (1 - \langle \cos \varphi \rangle), \quad (6)$$

где $\pi - \theta$ – валентный угол в эфирной группе ($\approx 60^\circ$), а среднее значение $\langle \cos \varphi \rangle$ связано с энергией U_0 сопряжения эфирной группы соотношением

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \exp[-U_0(1 - \cos \varphi)/2RT] \cos \varphi d\varphi}{\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \exp[-U_0(1 - \cos \varphi)/2RT] d\varphi} \quad (7)$$

Если для U_0 принять величину 21 ккал/моль, соответствующую литературным данным для энергии сопряжения амидной группы [22], то из (7) получим $\langle \cos \varphi \rangle = 0,97$, а из (6) при $\theta = 60^\circ$ находим $S_2 = 90 \sigma^2$.

Сравнение значений S_1 и S_2 показывает, что в отличие от АПЭ, содержащего *m*-фениленовые циклы [9], гибкость цепи n -АПЭ в значительной степени определяется деформационным механизмом, связанным с нарушением компланарности идеальной *транс*-структуре эфирных групп.

Считая повторяющимся звеном основной цепи n -АПЭ последовательность из эфирной группы и *пара*-фениленового цикла, в формуле (4) нужно принять $K_1 = K_2 = 1$ и $v = 2$, откуда следует, что $1/S = 1/S_1 + 1/S_2 \approx 0,02 \sigma^{-2}$; $S \approx 50 \sigma^2$. Принимая полную длину повторяющегося звена, как для n -АПА, равной $\lambda = 6,3 \text{ \AA}$ [23], получим для длины сегмента Куна величину $A = \lambda S = 328 \sigma^2 \text{ \AA}$. Сравнивая эту величину с найденным экспериментально

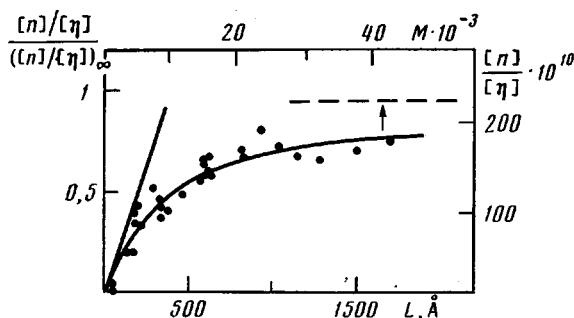


Рис. 7. Зависимость $[\eta]/[\eta]$ от M или L для образцов n -АПЭ в ДХУК. Точки – экспериментальные данные, сплошная кривая – зависимость (3) при длине сегмента Кунна $A=350$ Å и анизотропии единицы длины цепи $\beta=8,6 \cdot 10^{-17}$ см², штриховая линия – предельное значение ординаты $([\eta]/[\eta])/([\eta]/[\eta])_\infty$

значением $A=380$ Å, можно оценить степень заторможенности вращения в цепи n -АПЭ $\sigma=1,1$. Эта величина много меньше значения σ , характерного для гибкоцепных полимеров [10], и близка к значению σ для АПА [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Престон Ж. // Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981. С. 154.
2. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. // Advances Polymer Sci. 1981. V. 39. P. 95.
3. Цветков В. Н., Рюмзев Е. И., Штеникова И. Н. // Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981. С. 57.
4. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986.
5. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1621.
6. Cifferi A. C., Krigbaum W. R., Meiyer R. B. // Polymer crystals. N. Y., 1982.
7. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Бушин С. В., Машошин А. И., Черкасов В. А., Едлински З., Сэк Д. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2299.
8. Андреева Л. Н., Беляева Е. В., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Цветков В. Н., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 74.
9. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N., Lavrenko P. N., Okatova O. V., Belyaeva E. V., Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. P. 933.
10. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 354.
11. Yoshizaki T., Yamakawa H. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. P. 57.
12. Norisuye T., Motowoka M., Fujita H. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 320.
13. Бигорская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 1966.
14. Zimm B. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 2. P. 269.
15. Noda I., Hearst J. E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2342.
16. Chaffey Ch. // J. Chim. Phys. 1966. V. 63. № 10. P. 1358.
17. Андреева Л. Н., Беляева Е. В., Бойков А. А., Лавренко П. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1631.
18. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1571.
19. 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.
20. Погодина Н. В., Цветков В. Н., Старченко Л. В., Колот В. Н., Кудрявцев Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 799.
21. Schmucler U., Traub W., Rosenhek K. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 3. P. 515.
22. Паулин Л. Природа химической связи. М.; Л., 1947.
23. Northolt M. G., van Aartsen J. // Polymer Letters. 1973. V. 11. № 5. P. 333.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.X 1986

CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF *p*-AROMATIC POLYESTER MOLECULES FROM THE DATA OF DIFFUSION, VISCOMETRY

AND FLOW BIREFRINGENCE OF THEIR SOLUTIONS

Tsvetkov V. N., Andreeva L. N., Bushin S. V., Belyaeva Ye. V.,

Cherkasov V. A., Mashoshin A. I., Bilibin A. Yu.,

Skorokhodov S. S.

Summary

Hydrodynamic and optical properties of *p*-aromatic polyester of various MM in dichloroacetic acid have been studied by translational diffusion, viscometry and flow birefringence methods. The polyester macromolecules are shown to behave as kinetically rigid worm-like chains having the length of the Kuhn segment $A=(380\pm50)$ Å, the factor of retardation of internal rotation $\sigma=1,1$, the anisotropy of the unity of the chain length $\beta=8,6 \cdot 10^{-17}$ см².