

УДК 541.64 : 535.5

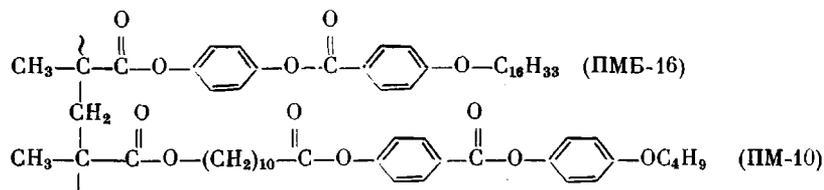
И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Т. В. Филиппова, Г. Ф. Колбина,
И. И. Константинов, В. С. Гребнева

ОПТИЧЕСКИЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГРЕБНЕОБРАЗНОГО МЕЗОГЕННОГО ПОЛИМЕРА
И ЕГО СОПОЛИМЕРА

Исследованы гидродинамические (поступательная диффузия, седиментация и характеристическая вязкость) и оптические (двойное лучепреломление в потоке) свойства гребнеобразных мезогенных гомополимера и его сополимера. Получены соотношения, связывающие диффузию и вязкость с молекулярной массой. Определена равновесная жесткость гомополимера и сополимера в разных растворителях: величина сегмента Куна для гомополимера $A=45 \text{ \AA}$ в тетрахлорметане и $A=55 \text{ \AA}$ в диоксане, а для сополимера $A=40 \text{ \AA}$ в тетрахлорметане и $A=58 \text{ \AA}$ в бензоле. Величина оптической анизотропии молекулы сополимера отражает высокий (внутримолекулярный) ориентационный порядок и его существенную зависимость от концентрации мезогенных групп и их расположения относительно основной цепи молекулы.

Одним из путей изменения свойств термотропных полимеров и типа наблюдаемой мезофазы является сополимеризация с вариацией строения компонентов [1]. Было установлено также, что разделение мезогенных боковых групп алифатическими радикалами путем сополимеризации в гребнеобразной макромолекуле влияет на внутримолекулярный ориентационный порядок [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования гидродинамических и оптических свойств статистического сополимера, имеющего следующее строение:



Компоненты сополимера содержат мезогенные фенилбензоатные группы в боковых цепях, но различаются характером присоединения мезогенного ядра к основной цепи. Средний мольный состав сополимера ПМБ-16 : ПМ-10=57 : 43 [3].

Сополимер фракционировали методом дробного осаждения из раствора в бензоле ацетоном на 12 фракций. Для сравнения свойств сополимера и гомополимеров выполнены также исследования свойств расфракционированного на 12 фракций гомополимера ПМ-10. Молекулярные характеристики компонента ПМБ-16 описаны ранее [4].

Коэффициенты поступательной диффузии фракций сополимера и гомополимера ПМ-10 измерены на поляризационном диффузомере [5] с использованием кюветы длиной 3 см в области концентраций полимера $c \leq (0,05-0,1) \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$.

Коэффициенты седиментации фракций определяли на ультрацентрифуге фирмы МОМ с интерферометрической приставкой [5]. Экстраполированные на нулевую концентрацию коэффициенты диффузии D и седиментации S_0 , а также определенные в различных растворителях характеристические вязкости $[\eta]$ представлены в табл. 1 и 2. Выбор растворителей для измерения коэффициентов седиментации и

Таблица 1

Гидродинамические и оптические характеристики фракций гомополимера ПМ-10

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$D \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$A_0 \cdot 10^{10}$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$
	диоксан					тетрахлорметан		
1	3,00	0,14						
2	2,00	0,52				-11,8	1,17	
3*	1,70	0,70	4,4	1,42	3,63	-11	1,40	-18
4	1,15	0,64	3,0	1,06	2,64	-10	0,72	
5	0,85	0,80		0,68**				
6	0,40	1,30		0,34**			0,30	
7	0,36	1,75	2,0	0,26	3,06			
8	0,17	3,50	1,0	0,06	3,00	-10		
9	0,13	2,70						
10	0,10	4,50		0,03**				
11	0,08	5,00	0,6	0,027	2,44		0,05	

* Нефракционированный образец.

** $M_{D\eta}$, A_0 ср = $2,95 \cdot 10^{-10}$.

Таблица 2

Гидродинамические и оптические характеристики фракций сополимера

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$D \cdot 10^7$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$A_0 \cdot 10^{10}$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$D \cdot 10^7$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$
	бензол					тетрахлорметан			
1	3,30	0,58	18,2	3,53	2,86	-98±7	2,2	0,37	
2	3,04	0,68	11,2	1,85	2,63	-92	1,96		
3	2,60	0,72	11,1	1,71	2,61	-92	1,68		
4	2,20	0,70	11,0	1,90	2,45	-97±3			
5*	1,96	0,90	11,0	1,37	2,72	-90	1,26		-76
6	1,66	1,10	10,6	1,08	2,46	-93±4	1,07		
7	1,43	1,30	11,4	0,95	3,13	-85±2	0,92	1,10	
8				0,05**			0,20	3,80	

* Нефракционированный образец.

** $M_{D\eta}$, A_0 ср = $2,7 \cdot 10^{-10}$.

диффузии определятся инкрементом показателя преломления системы полимер – растворитель ($dn/dc=0,09$ для ПМ-10 в диоксане и $dn/dc=0,06$ для сополимера в бензоле) и разностью плотностей полимера и растворителя (фактор плаучести $1-\bar{v}\rho=0,11$ для ПМ-10 и $1-\bar{v}\rho=0,221$ для сополимера) \bar{v} – парциальный удельный объем полимера, ρ – плотность используемого растворителя. По формуле Сведберга с использованием представленных в таблице данных по S_0 и D определены молекулярные массы M фракций исследуемого полимера ПМ-10 и сополимера (табл. 1 и 2).

Для сопоставления свойств сополимера и составляющих его гомополимеров выполнены также измерения характеристических вязкостей в тетрахлорметане, который является одним из немногих общих для всех трех полимеров растворителей.

Оптические характеристики фракций получали методом двойного лучепреломления в потоке. Измерения ДЛП выполняли описанным ранее визуальным методом [5] в динамооптиметре высотой 3 см в области концентраций полимера ($0,06 \leq c \leq 0,6$) $\cdot 10^{-2}$ г/см³. Полученные двойной экстраполяцией (на нулевую концентрацию и нулевой градиент скорости потока g) величины оптического коэффициента сдвига $[\eta]/[\eta]([\eta] = \lim_{g \rightarrow 0; c \rightarrow 0} \Delta n/gc\eta_0$, η_0 – вязкость растворителя, Δn – величина наблюдаемого ДЛП) представлены в табл. 1 и 2.

Гидродинамические свойства. В соответствии с экспериментальными данными табл. 1 и 2 по методу наименьших квадратов рассчитаны соотношения, связывающие величины $[\eta]$ и D с молекулярной массой M для полимера ПМ-10

$$[\eta] = 3,62 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,75 \pm 0,05} \quad (1)$$

$$D = 1,18 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,55 \pm 0,02} \quad (\text{в диоксане})$$

$$[\eta] = 1,77 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,77 \pm 0,10} \quad (\text{в тетрахлорметане}) \quad (2)$$

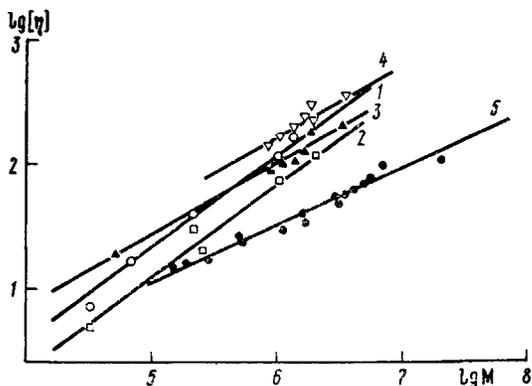


Рис. 1

Рис. 1. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ от молекулярной массы M для ПМ-10 в диоксане (1) и в тетрахлолметане (2), для сополимера в тетрахлолметане (3) и в бензоле (4), для ПМБ-16 в тетрахлолметане (5)

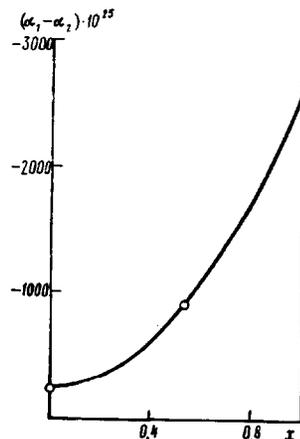


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость оптической анизотропии сегмента $\alpha_1 = \alpha_2$ от мольной доли компонента ПМБ-16: кривая — теоретическая зависимость по уравнению (5), точки — экспериментальные данные для ПМ-10, ПМБ-16 и сополимера в тетрахлолметане

и для сополимера

$$[\eta] = 2,09 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,650 \pm 0,035} \quad (3)$$

$$D = 6,47 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,60 \pm 0,05} \quad (\text{в бензоле})$$

$$[\eta] = 3,12 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,59 \pm 0,03} \quad (\text{в тетрахлолметане}) \quad (4)$$

На рис. 1 зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для ПМ-10 (прямые 1 и 2) и сополимера (прямые 3, 4) в разных растворителях представлены графически, для сравнения нанесена также аналогичная зависимость для гомополимера ПМБ-16 (прямая 5).

Из приведенных данных видно, что и для ПМ-10, и для сополимера в представленных растворителях показатель степени a в уравнении Марка — Куна превышает величину 0,5. Отмечалось [6], что для макромолекул гребнеобразных термотропно мезогенных полимеров, в том числе и для гомополимера ПМБ-16, в той же области степеней полимеризации характерна конформация компактного непротекаемого гауссова клубка с параметром $a=0,5$, что обусловлено сильным взаимодействием боковых мезогенных групп.

В отличие от ранее исследованных гребнеобразных молекул в ПМ-10 мезогенные фенилбензоатные группы отделены от основной цепи на группу $(\text{CH}_2)_{10}$. По-видимому, это обстоятельство и определяет подвижность боковых групп и ослабление внутримолекулярного взаимодействия, ответственного за конформацию компактного непротекаемого клубка.

Сополимеризация и введение в молекулу ПМ-10 звеньев гомополимера ПМБ-16 с сильно взаимодействующими боковыми мезогенными группами приводит к заметному снижению параметра a (уравнение (4)) в том же растворителе — тетрахлолметане и, следовательно, к уменьшению размеров клубка сополимера по сравнению с размерами молекул гомополимера ПМ-10.

Подобное разбавление боковых групп полимеров ПМБ-16 при сополимеризации с цетилметакрилатом (не содержащим мезогенных групп) также сопровождалось изменением размеров молекул сополимера (и параметра a в соотношении Марка — Куна) по сравнению с размерами молекул ПМБ-16 [7].

В соответствии с теоретическими представлениями [8, 9] увеличение параметра a может быть обусловлено как влиянием набухания макромо-

Конформационные, гидродинамические и оптические характеристики гомополимеров ПМ-10, ПМБ-16 и их сополимера

Полимер	$M \cdot 10^{-4}$	Растворитель	a	$A_{\eta}, \text{ \AA}$	$A_D, \text{ \AA}$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$	S	$\Delta a \cdot 10^{25}$
ПМБ-16	0,15–20	Тетрахлор-метан	0,50	50±2	55	-220	-2700	20	-135
		Бензол				-160	-2000	28	-71
ПМ-10	0,03–1,5	Тетрахлор-метан	0,77	45±5	95±3	-18	-230	18	-13
		Диоксан	0,75	56±5		-10	-130	22	-6
		Бензол				-40	-480	25	-19
Сополи-мер	0,05–2,0	Тетрахлор-метан	0,59	40±5		-75	-900	16	-56
		Бензол	0,65	58±5		-90	-1100	23	-48

лекул в термодинамически хорошем растворителе, так и возрастанием протекаемости макромолекул при некотором изменении равновесной жесткости исследуемых макромолекул.

Если предположить, что параметр $a > 0,5$ свидетельствует о хорошем качестве использованных растворителей для сополимера и ПМ-10, то, исключив влияние объемных эффектов, можно охарактеризовать равновесную жесткость молекул ПМ-10 и сополимера. В соответствии с уравнениями Фиксмана — Штокмайера [9] для вискозиметрических данных и Кови — Байотера [8] — для диффузионных получены (по методу наименьших квадратов) значения сегментов Куна, которые приведены в табл. 3. Из этих данных видно, что в одном и том же растворителе равновесная жесткость гомополимеров и их сополимеров практически одинакова: $A = (45 \pm 5) \text{ \AA}$. Она отражает возрастание равновесной жесткости основной цепи гребнеобразного полимера с мезогенными боковыми группами по сравнению с полимерами без мезогенных боковых групп. Соответствующие расчеты для ПМ-10 в диоксане и сополимере в бензоле дают еще большие значения A (табл. 3).

Это означает, что для данных полимеров изменение характеристической вязкости и соответственно показателя степени a не сводится только к влиянию набухания макромолекулы в хорошем растворителе. Опыт показывает, что для гребнеобразных макромолекул с мезогенными боковыми группами взаимодействия с растворителем имеет сложную природу: и увеличение размеров макромолекулы при набухании, и изменение характера взаимодействия боковых мезогенных групп между собой (в разных растворителях), которое может сопровождаться некоторым увеличением равновесной жесткости макромолекулы в целом [6].

Это и отражает увеличение характеристической вязкости сополимера и ПМ-10 в бензоле и диоксане соответственно при практически одинаковых экспонентах в уравнении Марка — Куна (уравнения (1), (2) и (3), (4). Подтверждением является и различная температурная зависимость характеристической вязкости таких полимеров в разных растворителях [10], характеризующаяся разными по знаку температурными коэффициентами $d \ln [\eta] / dT$.

Оптические свойства. В растворах исследуемых полимеров обнаружено отрицательное ДЛП, что определяется гребнеобразным строением исследуемых полимеров — большим вкладом, вносимым анизотропией боковой группы в оптическую анизотропию всей молекулы.

В исследованном интервале ММ величины оптического коэффициента сдвига $[\eta] / [\eta]$ для сополимера и ПМ-10 не зависят от ММ, и, следовательно, оптические свойства молекул ПМ-10 и сополимера соответствуют свойствам гауссова клубка. Это позволяет в соответствии с теорией Куна [5] по величинам отношения $[\eta] / [\eta]$ определить разность поляризуемо-

стей статистического сегмента $\alpha_1-\alpha_2$ молекулы

$$\alpha_1-\alpha_2=[n]/[\eta]\frac{45nkT}{4\pi(n^2+2)^2}, \quad (5)$$

где n — показатель преломления используемого растворителя, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура. Рассчитанные по формуле (5) величины $\alpha_1-\alpha_2$ представлены в табл. 3. Для сравнения в табл. 3 приведены соответствующие данные второго компонента сополимера ПМБ-16.

Оптическая анизотропия молекулы (определяемая оптической анизотропией сегмента $\alpha_1-\alpha_2$) отражает степень ее внутримолекулярной упорядоченности: величины отношения $[n]/[\eta]$ и $\alpha_1-\alpha_2$ зависят от химического строения молекулы — анизотропии мономерного звена Δa и степени жесткости молекулы: размера сегмента A или числа мономерных звеньев в нем S . Химическое строение сополимера и его компонентов показывает, что главным оптически анизотропным элементом молекулы являются присутствующие во всех трех полимерах фенилбензоатные группы. Однако величина оптической анизотропии молекулы (табл. 3) при переходе от полимера ПМБ-16 к ПМ-10 в одном и том же растворителе уменьшается на порядок. Как было объяснено ранее [11], удаление мезогенной группы от основной цепи в ПМ-10 уменьшает корреляцию между свойствами этих групп и свойствами основной цепи, что и приводит к резкому уменьшению внутримолекулярного ориентационного порядка и соответственно оптической анизотропии молекулы. Отрицательная оптическая анизотропия сополимера по модулю велика; на рис. 2 представлено ее изменение в зависимости от мольной доли x — компонента ПМБ-16. График демонстрирует сильную нелинейность зависимости $\alpha_1-\alpha_2$ от x . Было установлено [12], что отклонение от линейности в зависимости сегментной анизотропии сополимера от его мольного состава может быть обусловлено различием равновесной жесткости компонентов (S_1 и S_2) и различием их оптической анизотропии на мономерное звено — величинами Δa_1 и Δa_2 ($\Delta a=(\alpha_1-\alpha_2)/S$). Равновесные жесткости основной цепи компонентов сополимера близки, и изменение величины $\alpha_1-\alpha_2$ обусловлено различием величин Δa_1 и Δa_2 компонентов.

На рис. 2 построена теоретическая кривая по уравнению

$$\alpha_1-\alpha_2=S_1\Delta a_1+x(S_2-S_1)\Delta a_1+x^2S_1(\Delta a_2-\Delta a_1)+x^3(S_2-S_1)(\Delta a_2-\Delta a_1), \quad (6)$$

где Δa_1 и Δa_2 — оптическая анизотропия мономерного звена компонентов ПМБ-16 и ПМ-10, S_1 и S_2 — число мономерных звеньев в сегменте соответствующего компонента. Это уравнение [12] отражает характерное для термотропно мезогенных полимеров свойство: большая оптическая анизотропия компонента ПМБ-16 — Δa_2 обусловлена взаимодействием мезогенных боковых групп и образованием внутримолекулярных «роев» с высокой степенью внутримолекулярного порядка. Возникновение таких вторичных структур в сополимере существенно зависит от концентрации компонента, ответственного за образование такого порядка, т. е. мономерных звеньев ПМБ-16. Экспериментальные точки для сополимера ПМ-10 и ПМБ-16 хорошо соответствуют теоретической зависимости (6).

Резюмируя рассмотрение гидродинамических и оптических свойств гребнеобразного сополимера и его компонентов, следует отметить, что конформационные особенности таких полимеров определяются высоким внутримолекулярным порядком, обусловленным взаимодействием мезогенных боковых групп, их концентрацией в сополимере и расположением относительно основной цепи молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Lokhonya O. A., Shilov V. V., Americ Yu. B., Konstantinov I. I., Grebneva V. S. // *Polymer*. 1987. V. 28. № 8. P. 1370.
2. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Корнеева Е. В., Охрименко Г. И., Михайлова Н. А., Батурич А. А., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. // *Высокомолек. соед. А*. 1973. Т. 15. № 11. С. 2570.

3. Константинов И. И., Гребнева В. С., Ситнов А. А. // Тез. I Всесоюз. симпозиум по жидкокристаллическим полимерам. Суздаль, 1982. С. 16.
4. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Корнеева Е. В., Колбина Г. Ф., Кренцель Б. А., Америк Ю. Б., Константинов И. И. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2158.
5. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986.
6. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Колбина Г. Ф., Бушин С. В., Машошин А. И., Лавренко П. Н., Батулин А. А., Америк Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 319.
7. Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Штенникова И. Н., Михайлова Н. А., Полоцкий А. Е., Батулин А. А., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2582.
8. Cowie J. W. G., Wywater S. // Polymer. 1965. V. 6. № 3. P. 197.
9. Stockmayer W. H., Fixman M. // J. Polymer Sci. C. 1963. V. 1. № 1. P. 137.
10. Штенникова И. Н., Корнеева Е. В., Колбина Г. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2532.
11. Штенникова И. Н., Пекер Т. В., Колбина Г. Ф., Петров В. Р., Гребнева В. С., Константинов И. И., Америк Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2047.
12. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Корнеева Е. В., Озрименко Г. И., Михайлова Н. А., Батулин А. А., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 11. С. 2570.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.04.88

I. N. Shtennikova, Ye. V. Korneeva, T. V. Filippova, G. F. Kolbina,
I. I. Konstantinov, V. S. Grebneva

OPTICAL AND HYDRODYNAMIC PROPERTIES
OF COMB-SHAPED MESOGENIC POLYMER AND ITS COPOLYMER

Summary

Hydrodynamic (translational diffusion, sedimentation and intrinsic viscosity) and optical (flow birefringence) properties of comb-shaped thermotropic mesogenic homo- and copolymer have been studied. The expressions relating diffusion and viscosity with M were derived. The equilibrium rigidity of homo- and copolymers in various solvents was determined. The value of the Kuhn segment was found to be equal for homopolymer: to 45 Å in tetrachlormethane, to 55 Å in dioxane, for copolymer: to 40 Å in tetrachlormethane, to 58 Å in benzene. The value of optical anisotropy of the copolymer molecule points out the high intramolecular orientational order and its essential dependence on the concentration of mesogenic groups and on their disposition relatively the backbone of a molecule.