

УДК 541.64:539.199

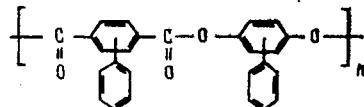
© 1990 г. С. В. Бушин, К. П. Смирнов, Л. Н. Андреева,
 Е. В. Беляева, А. Ю. Билибин, А. Р. Степанова,
 В. Н. Цветков

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
 ФЕНИЛЗАМЕЩЕННОГО *пара*-АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА
 В ДИОКСАНЕ И ДИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ**

Исследованы характеристическая вязкость и поступательная диффузия (в двух растворителях: диоксане и дихлоруксусной кислоте), а также скоростная седиментация (в диоксане) для 18 фракций и исходных образцов фенилдвузамещенного поли-*n*-фенилентерефталата в области $M = (2,9-86,3) \cdot 10^3$. При замене неполярного растворителя (диоксан) на полярный характеристическая вязкость (следовательно, и молекулярная конформация) исследованных полимеров остается неизменной. Однако при этом отмечено увеличение характеристической диффузии ($\eta_0 D/T$) для высокомолекулярных фракций. Из измерений в диоксане определены длина сегмента Куна молекул полимера $A = (260 \pm 40)$ Å и их гидродинамический диаметр $d = (15 \pm 5)$ Å.

В недавно опубликованной работе [1] методами молекулярной гидродинамики и динамооптики в растворах были изучены конформационные характеристики молекул термотропно мезогенного *n*-ароматического полиэфира (*n*-АПЭ) —monoфенилзамещенного поли-*n*-фенилентерефлата (ППФТФ). Возможность получения молекулярно дисперсных растворов этого трудно растворимого АПЭ была достигнута совокупностью двух благоприятных обстоятельств — наличием фенильного заместителя в каждом втором фениленовом цикле *пара*-ароматической молекулярной цепи и использованием в качестве растворителя дихлоруксусной кислоты (ДХУК), электропроводящей полярной жидкости с хорошей растворяющей способностью. Однако применение ДХУК, обладающей значительной вязкостью, внесло ограничения в экспериментальную технику, практически исключив возможность применения метода скоростной седиментации, весьма существенного для определения ММ полимеров.

В настоящей работе эти ограничения удалось обойти в связи с успехами в синтезе нового *n*-АПЭ — фенилдвузамещенного ППФТФ, повторяющееся звено которого имеет вид



Наличие фенильного заместителя в каждом фениленовом цикле основной цепи значительно улучшает растворимость этого полимера и позволяет получать его молекулярно дисперсные растворы не только в ДХУК, но и в других менее сильных и даже неполярных растворителях, в частности таких, как диоксан. Сравнительно невысокая вязкость и плотность последнего дает возможность изучать не только диффузию, но и скоростную седиментацию образцов фенилдвузамещенного ППФТФ в диоксановых растворах, используя полученные данные для определения ММ этих полимеров.

Полимер синтезировали поликонденсацией дихлорангирида фенилтерефталевой кислоты с фенилгидрохиноном в 1-хлорнафталине при 250° в токе инертного газа. Полимер отмывали от 1-хлорнафталина петролейным эфирем в аппарате Сокслета, переосаждали из хлороформа в петролейный эфир и высушивали в вакууме.

Исследовали гидродинамические свойства (характеристическая вязкость $[\eta]$, постепенная диффузия и скоростная седиментация) 18 фракций и исходных образцов фенилдвухзамещенного ППФТФ.

Фракционированию подвергали три образца этого полимера с $[\eta]=0,95$; 2,1 и $4,0 \cdot 10^{-2}$ см³/г методом дробного осаждения из диоксана этиловым спиртом. Полученные фракции высушивали лиофильно из диоксана.

Исследования выполняли в двух растворителях: полярном – ДХУК (с вязкостью $\eta_0=7,03$ и $6,87$ мПа·с для двух партий ДХУК, одной и той же плотностью $\rho_0=1,57$ г/см³ при 21°) и неполярном – диоксан (вязкость $\eta_0=1,25$ мПа·с и плотность $\rho_0=1,03$ г/см³ при 21°). Вязкости растворов измеряли при 21° капиллярным вискозиметром Оствальда по обычной методике [2]. Зависимости приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации c линейны как в диоксане, так и в ДХУК. Величины $[\eta]$ в двух растворителях представлены в таблице. Средние значения константы Хатгинса $k'=0,6 \pm 0,2$ в диоксане и $0,5 \pm 0,2$ в ДХУК.

Коэффициенты постепенной диффузии D определяли на поляризационном диффузометре [2]. Для измерений в ДХУК использовали тефлоновую подслаивающую кювету, описанную в работе [3]. Исследования проводили при 24°. Из максимальных ординат наблюдаемых диффузионных кривых и площади под кривыми найдены дисперсии диффузионной границы между раствором и растворителем σ^2 [2]. Экспериментальные зависимости σ^2 от времени диффузии t линейны (рис. 1). Величины D определяли из наклонов прямых. Концентрации растворов не превосходили $5 \cdot 10^{-4}$ г/см³, поэтому найденные величины D практически равны значениям D_0 при $c \rightarrow 0$. Величины D для двух растворителей приведены в таблице. Там же даны значения инкрементов показателя преломления dn/dc , полученные в диоксане и

ДХУК по формуле $\frac{dn}{dc} = k \frac{Q}{c}$, где Q – площадь под диффузионной кривой, c – кон-

центрация раствора, $k=1,09 \cdot 10^{-3}$ см⁻² – оптическая постоянная диффузометра.

Коэффициенты скоростной седиментации S в диоксане определяли на аналитической ультрацентрифуге 3170/В МОМ (Венгрия), снабженной поляризационно интерферометрической приставкой [4] при скорости вращения ротора $4 \cdot 10^4$ об/мин. Измерения проводили в двухсекторной кювете с наслажданием капиллярного типа при 24°. На рис. 2 представлены зависимости $1/S$ от концентрации c в интервале c от 4 до $35 \cdot 10^{-4}$ г/см³, аппроксимированные прямыми, согласно уравнению $1/S=(1/S_0) \cdot (1+k_{sc})$. Константы седиментации S_0 и концентрационные параметры $\gamma=k_{sc}/[\eta]$ приведены в таблице. Среднее по фракциям значение $\gamma_{cp}=0,67$. Из измерений S_0 и D

Гидродинамические характеристики, ММ и инкременты показателя преломления фракций и исходных образцов фенилдвухзамещенного ППФТФ в диоксане в ДХУК

Фрак- ция, №	$[\eta]$, дл/г	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	γ	$D \cdot 10^7$, см ² /с	dn/dc , см ³ /г	$M_S D \cdot 10^{-3}$, г/моль	$A_0 \cdot 10^{10}$, эр/К	$[\eta]$, дл/г	$D \cdot 10^7$, см ² /с	dn/dc , см ³ /г
	диоксан						ДХУК			
1	6,8	1,1	0,55	1,0	0,20	86,3	3,5	6,45	0,27	0,175
2	6,1	0,95	–	1,5	0,21	49,7	4,25	5,0	0,4	0,195
3	6,1	0,95	–	1,4	0,22	53,2	4,0	5,0	0,4	0,20
4	5,8	0,95	0,50	1,4	0,21	53,2	3,8	6,0	0,3	0,20
5 *	4,0	0,9	0,85	1,45	0,22	49,4	3,6	4,0	0,4	0,17
6	3,7	0,8	0,8	1,7	0,17	37,8	3,7	4,5	0,3	0,17
7	3,15	0,7	0,60	1,8	0,21	31,4	3,5	3,15	0,4	0,19
8	3,0	0,7	–	2,25	0,22	24,3	4,0	2,5	0,5	0,21
9	2,1	0,6	0,55	2,5	0,24	18,1	3,5	2,5	0,45	0,17
10 *	2,1	0,65	0,40	2,9	0,21	17,6	4,05	2,1	0,60	0,16
11	1,6	0,6	1,00	3,0	0,21	15,7	3,7	1,3	0,55	0,17
12	1,6	0,55	0,20	3,2	0,21	13,5	3,75	1,7	0,65	0,225
13	1,5	0,6	–	3,2	0,22	14,7	3,8	1,7	0,6	0,195
14	–	–	–	–	–	–	–	1,6	0,7	0,19
15	1,1	0,5	0,80	3,8	0,185	9,9	3,6	1,2	0,9	0,20
16 *	0,95	0,5	1,20	4,0	0,19	9,2	3,35	0,95	0,85	0,18
17	0,65	0,45	0,60	6,0	0,22	5,8	3,9	0,65	1,0	0,18
18	0,45	0,45	0,60	6,4	0,21	5,4	3,6	–	–	–
19	0,25	0,30	–	7,9	0,20	2,9	3,0	0,3	1,5	0,16
$0,21 \pm 0,01$										
$0,185 \pm 0,015$										

* Исходные нефракционированные образцы.

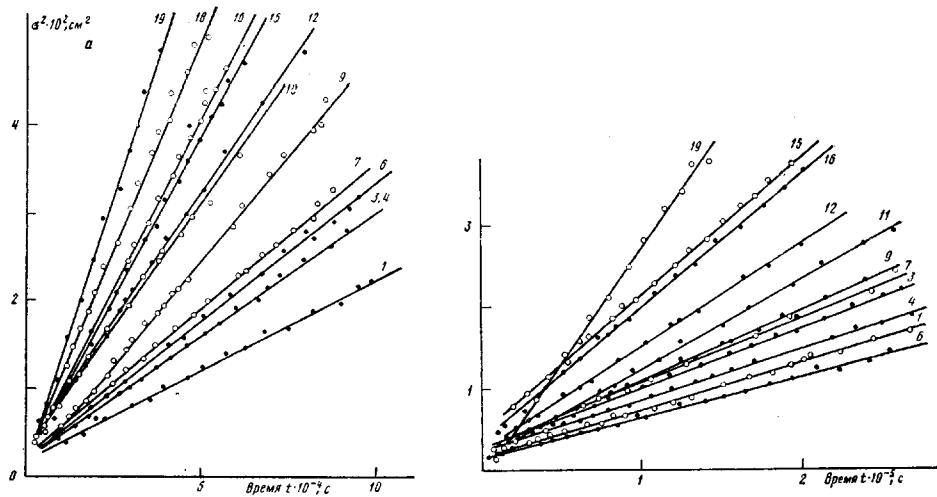


Рис. 1. Зависимости дисперсии диффузионной границы σ^2 от времени диффузии t для образцов и фракций фенилдизамещенного ППФТФ в диоксане (а) и в ДХУК (б). Здесь и на рис. 2 цифры у прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1

в диоксане по формуле Сведберга

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \cdot \frac{RT}{1 - \bar{\nu}\rho}$$

получены значения M_{SD} (таблица). Величину фактора плавучести $(1 - \bar{\nu}\rho) = 0,315$ в диоксане определяли из пикнометрических измерений при 24° . В таблице даны величины гидродинамического параметра $A_0 = \eta_0 D (M[\eta]/100)^{1/2} T^{-1}$, вычисленные по значениям D , $[\eta]$ и M в диоксане. Среднее по фракциям значение $A_{0\text{ср}} = (3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ эрг/К.

На рис. 3 в логарифмическом масштабе представлены зависимости величины $[\eta]$, $\eta_0 D$ и S_0 (в диоксане и ДХУК) от M . Зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M$ в обоих растворителях нелинейны и практически совпадают. Зависимости аппроксимированы прямыми $(1a)$ и (b) с уравнениями соответственно для областей $25 \leq [\eta] \leq 257$ см³/г ($2,9 \leq M \cdot 10^{-3} \leq 22$)

$$[\eta] = 4,00 \cdot 10^{-3} M^{1,11}, \text{ см}^3/\text{г} \quad (1a)$$

и для области $257 \leq [\eta] \leq 680$ см³/г ($22 \leq M \cdot 10^{-3} \leq 86,3$)

$$[\eta] = 0,105 \cdot M^{0,78}, \text{ см}^3/\text{г} \quad (1b)$$

Зависимости $\lg(\eta_0 D)$ и $\lg S_0$ от $\lg M$ в диоксане аппроксимированы прямыми $2a$ и 3 на рис. 3 во всей области ММ от $2,9 \cdot 10^3$ до $86,3 \cdot 10^3$ с уравнениями

$$\eta_0 D = 1,61 \cdot 10^{-6} M^{-0,63}, \text{ г} \cdot \text{см}/\text{с}^2 \quad (2a)$$

$$S_0 = 1,62 \cdot 10^{-15} M^{0,37}, \text{ с} \quad (3)$$

На рис. 3 заметна тенденция к увеличению значений $\eta_0 D$ в ДХУК относительно величин, найденных для тех же фракций в диоксане при больших ММ (прямая $2b$). Это увеличение нельзя приписать конформационным изменениям молекул при смене растворителя, поскольку таких изменений нет — значения $[\eta]$ образцов в диоксане и ДХУК практически совпадают. Более правдоподобным представляется искать причину наблюдаемой закономерности в изменении условий переноса макромолекул в диффузионном потоке при переходе от неполярного диоксана к полярному, сильно проводящему растворителю, каким является ДХУК [5].

Для уравнений $(1a)$, $(1b)$ и $(2a)$ характерны большие величины показателей степени и уменьшение показателя степени при увеличении ММ. Учитывая эти особенности, а также большие величины $[\eta]$ при

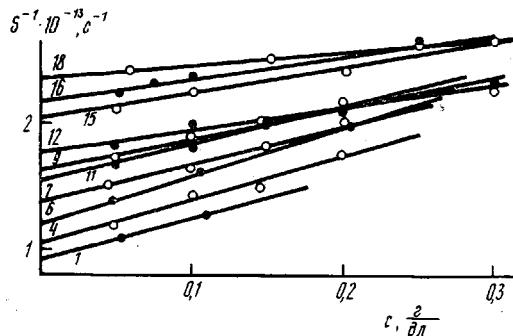


Рис. 2. Зависимости величин S^{-1} от концентрации c для некоторых фракций фенилдвузамещенного ППФТФ в диоксане. S — коэффициент седиментации

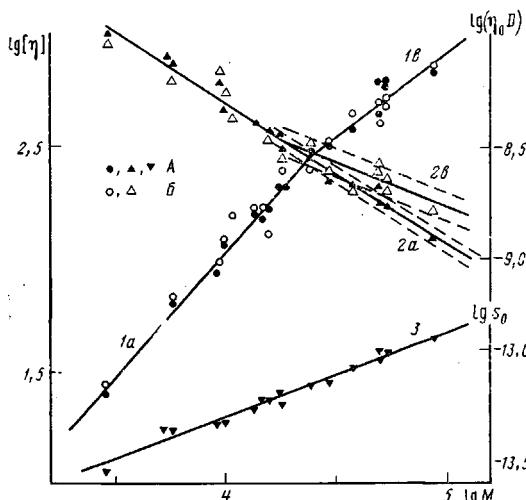


Рис. 3. Зависимости $\lg [\eta]$ (1а), $\lg (\eta_0 D)$ (2а, 2в) и $\lg S_0$ (3) от $\lg M$ для фракций и исходных образцов фенилдвузамещенного ППФТФ в диоксане (А) и в ДХУК (Б). Штриховыми линиями в области больших ММ отмечены доверительные интервалы (с доверительной вероятностью 0,9) зависимостей, представленных аппроксимирующими прямыми 2а и 2в

экспериментальных умеренно высоких ММ и практическом отсутствии объемных эффектов, можно сделать вывод о существенном протекании и высокой равновесной жесткости молекул фенилдвузамещенного ППФТФ.

В соответствии с этим анализ молекулярных характеристик фенилдвузамещенного ППФТФ из данных гидродинамических измерений выполнен на основе теорий поступательного трения [6] (уравнение (4)) и характеристической вязкости [7] (уравнение (5) [8]) для модели червеобразной цепи

$$\frac{\eta_0 DM}{RT} = (PN_A)^{-1} \left(\frac{M_L}{A} \right)^{\nu_2} M^{\nu_2} + M_L (3\pi N_A)^{-1} \left(\ln \frac{A}{d} - Q \right) \quad (4)$$

$$\left(\frac{M^2}{[\eta]} \right)^{\nu_2} = R (PN_A A_0)^{-1} \left(\frac{M_L}{A} \right)^{\nu_2} M^{\nu_2} + RM_L (3\pi N_A A_0)^{-1} \left(\ln \frac{A}{d} - Q \right), \quad (5)$$

где A — длина сегмента Куна; d и M_L — гидродинамический диаметр и ММ единицы длины цепи соответственно; $P=5,11$ и $Q=1,056$ — теоретические постоянные для поступательного трения [6]; $A_0=(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ эрг/К — среднее экспериментальное значение гидродинамической постоянной; величины R , N_A и T имеют обычный смысл.

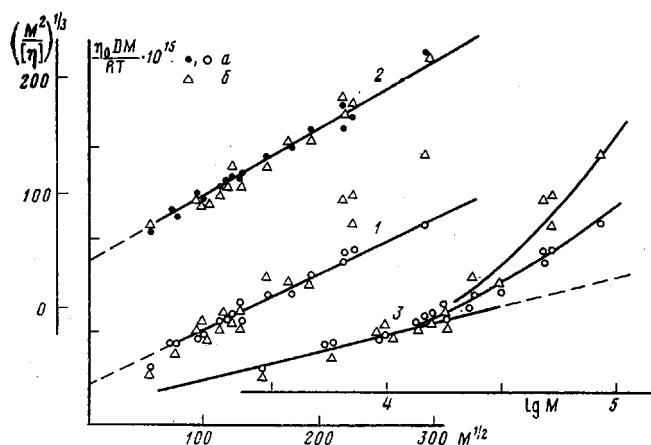


Рис. 4. Зависимость $\frac{\eta_0 DM}{RT}$ (1) и $\left(\frac{M^2}{[\eta]}\right)^{1/2}$ (2) от $M^{1/2}$, а также $\frac{\eta_0 DM}{RT}$ от $\lg M$ (3) для фракций фенилдвузамещенного ППФТФ в диоксане (а) и в ДХУК (б)

На рис. 4 приведены зависимости $\frac{\eta_0 DM}{RT}$ и $(M^2/[\eta])^{1/2}$ от $M^{1/2}$ и аппроксимирующие их прямые: прямая 1 — для измерений $\eta_0 DM/RT$ в диоксане и прямая 2 — для измерений $(M^2/[\eta])^{1/2}$ в диоксане и ДХУК. Согласно уравнениям (4) и (5), из наклонов прямых и отсекаемых ими от осей ординат отрезков найдены длина сегмента Куна $A=(260\pm 40)$ Å и гидродинамический диаметр $d=(15\pm 5)$ Å молекул фенилдвузамещенного ППФТФ.

В уравнениях использовали величину $M_L=M_0/\lambda=31,4$ Å⁻¹, где $M_0=392,4$ (ММ мономерного звена) и $\lambda=12,4$ Å (длина проекции мономерного звена вдоль направления цепи) найдены из структуры мономерного звена фенилдвузамещенного ППФТФ.

Дополнительная возможность оценки параметров M_L и d по данным диффузии имеется в области малых ММ. Здесь описание экспериментальной зависимости $\frac{\eta_0 DM}{RT}$ от M основано на модели слабоизогнутой червеобразной цепи, в пределе ($L \ll A$) переходящей к вытянутому жесткому прямому цилиндру. В этих условиях выполняется соотношение [6]

$$\frac{\eta_0 DM}{RT} = \frac{2,3M_L}{3\pi N_A} (\lg M - \lg M_L d + 0,186) \quad (6)$$

Зависимости величин $\frac{\eta_0 DM}{RT}$, найденных из измерений D в диоксане

и ДХУК, от $\lg M$ (рис. 4) сходятся к общей асимптотической зависимости (прямая 3) при малых M , соответствующей модели жесткого прямого цилиндра с параметрами $M_L=(31\pm 0,6)$ Å⁻¹ (определяет угловой коэффициент уравнения (6)) и $d=(14\pm 5)$ Å (определяет свободный член уравнения (6)).

Найденная величина гидродинамического диаметра вдвое выше максимального значения $d=8$ Å, использованного в работе [1] для монофенилзамещенного ППФТФ, что соответствует возможному увеличению внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия при переходе от моно- к двуфенилзамещенному ППФТФ.

Полученное выше значение равновесной жесткости молекул фенилдвузамещенного ППФТФ может быть сопоставлено со структурными параметрами повторяющегося звена его полимерной цепи.

Согласно принципу аддитивности гибкостей [4], баланс гибкостей молекул фенилдвузамещенного ППФТФ, выражаемый уравнением

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2}, \quad (7)$$

включает в качестве основного слагаемого величину $1/S_1$ — вклад структурного механизма гибкости, связанного с различием валентных углов при атомах кислорода (угол α) и углерода (угол β) сложноэфирной группы. Определяемый этим механизмом параметр жесткости S_1

$$S_1 = \left[\left(\frac{\delta}{\Delta} \right)^2 + \frac{1 + \cos(\alpha - \beta)}{1 - \cos(\alpha - \beta)} \right] \sigma^2 / \left[\cos \frac{\alpha - \beta}{2} + \frac{\delta}{\Delta} \sin \frac{\alpha - \beta}{2} \right]^2 \quad (8)$$

является чувствительной функцией разности углов $\alpha - \beta$ при $\alpha - \beta \leq 15^\circ$. Отношение δ/Δ при этом слабо влияет на величину S_1 и для фенилзамещенных цепей ППФТФ может быть принята равной 0,2 [4].

Другой возможный — деформационный механизм гибкости молекул фенилдвузамещенного ППФТФ, представленный слагаемым $1/S_2$ уравнения (7), связан с отклонением сложноэфирной группы от компланарной структуры в процессе ее теплового движения. Параметр жесткости, определяемый этим механизмом, может быть принят равным $S_2 = 90\sigma^2$ [1].

Полагая в левой части уравнения (7) экспериментальное значение $S = (260 \pm 40) \text{ \AA}/6,2 \text{ \AA} = 42,0 \pm 6,5$, а для величины фактора заторможенности вращений значение $\sigma^2 \approx 1$, находим для величины параметра жесткости S_1 значение $S_1 = (78,5 \pm 20)\sigma^2$ и для разности валентных углов сложноэфирной группы значение $\alpha - \beta = (13 \pm 2)^\circ$, что в пределах погрешности согласуется с литературными данными [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. 876.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 93, 354.
3. Лавренко П. Н., Окатова О. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2640.
4. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 67. 180.
5. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., 1967. Гл. 8. С. 318.
6. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
7. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
8. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
9. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971. Гл. 5. С. 199.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
28.02.89

S. V. Bushin, K. P. Smirnov, L. N. Andreeva, Ye. V. Belyaeva,
A. Yu. Bilibin, A. R. Stepanova, V. N. Tsvetkov

HYDRODYNAMIC AND CONFORMATIONAL PROPERTIES OF PHENYL-SUBSTITUTED *p*-AROMATIC POLYESTER IN DIOXANE AND DICHLORACETIC ACID

Summary

Intrinsic viscosity and translational diffusion (in dioxane and dichloracetic acid) and velocity sedimentation (in dioxane) have been studied for 18 fractions and initial samples of phenyl-bisubstituted poly-*p*-phenylene terephthalate having $M = (2.9-86.3) \cdot 10^4$. The change of nonpolar solvent (dioxane) by the polar one (dichloracetic acid) does not affect the intrinsic viscosity (i. e. molecular conformation) of polymers under study. However the intrinsic diffusion ($\eta_0 D/T$) of high-molecular fractions is increased. The length of the Kuhn segment $A = (260 \pm 40) \text{ \AA}$ and the hydrodynamic diameter $d = (15 \pm 5) \text{ \AA}$ have been measured in dioxane.