

УДК 541.64 : 539.199

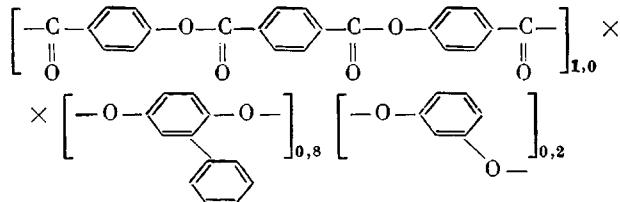
© 1990 г. Л. Н. Андреева, С. В. Бушин, А. И. Машошин,  
М. А. Безрукова, В. Н. Цветков, А. Ю. Билибин,  
С. С. Скороходов

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ  
И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ  
*пара*-АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА, СОДЕРЖАЩИХ  
МАЛЫЕ ДОБАВКИ *м*-ФЕНИЛЕНОВОГО ЦИКЛА**

Измерили характеристическую вязкость, поступательную диффузию и ДЛП в потоке в растворах ароматического сополиэфира на основе терефталевой кислоты, фенилгидрохинона и резорцина с соотношением *мета*- и *пара*-ароматических циклов основной цепи 5:95. Исследования выполнены в дихлоруксусной кислоте. ММ образцов вычислены из данных вискозиметрии и поступательной диффузии с применением гидродинамического инварианта Цветкова – Кленина  $A_0 = 3,5 \cdot 10^{-17}$  Дж/К. Интервал ММ составляет от 3,1 до  $29,9 \cdot 10^3$ . Длина сегмента Куна  $A = (200 \pm 20)$  Å. Степень заторможенности внутримолекулярных вращений  $(\overline{\sigma^2})^{1/2} = 1,08$ .

Растворимость *пара*-ароматического полиэфира (АПЭ) существенно улучшается при введении в его молекулярные цепи боковых фенильных циклов, что позволило изучить молекулярные характеристики АПЭ в растворе [1, 2]. Такой же результат может быть получен введением в молекулярные цепи АПЭ незначительного количества ароматических циклов в *мета*-положении. Более того, вариация доли *мета*-фениленовых циклов в цепях молекул АПЭ – в настоящее время эффективное средство количественно задаваемых изменений конформационных свойств (и равновесной жесткости) молекул АПЭ (как и молекул ароматического ПА) [3, 4], а равно и связанных с ними технологических характеристик.

В настоящей работе исследованы конформационные и оптические свойства ароматического сополиэфира на основе терефталевой кислоты, фенилгидрохинона и резорцина (ФГР), содержащего в основной цепи 5% *м*-фениленовых циклов от общего числа *пара*-ароматических циклов. Полимер имеет структуру



Синтез полимера описан в работе [5].

Имелось несколько образцов сополиэфира, незначительно различающихся по ММ. С целью расширения интервала ММ их растворы в дихлоруксусной кислоте (ДХУК) были подвергнуты кратковременной термодеструкции (1–5 мин) при 150–180° (отмечены звездочкой в таблице).

В работе измеряли поступательную диффузию  $D$ , характеристическую вязкость  $[\eta]$  и ДЛП в потоке в растворах в ДХУК для серии исходных образцов и образцов, подвергшихся термодеструкции.

Характеристики ДХУК при 21°: плотность  $\rho_0 = 1,56$  г/см<sup>3</sup>, вязкость  $\eta_0 = 7,08$  сПз (6,28 сПз при 25°) показатель преломления  $n = 1,457$ .

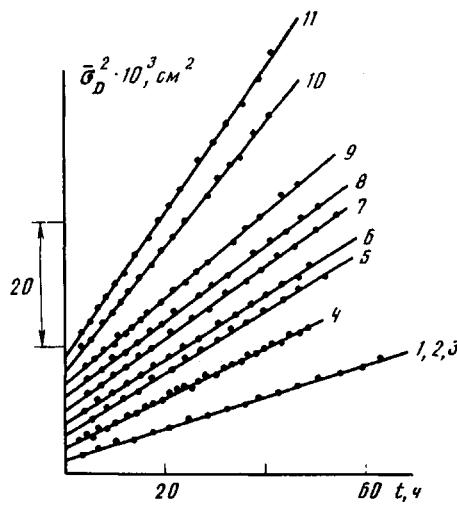


Рис. 1. Зависимости дисперсии диффузионной границы  $\bar{\sigma}_D^2$  от времени диффузии. Цифры у прямых соответствуют обозначениям образцов в таблице

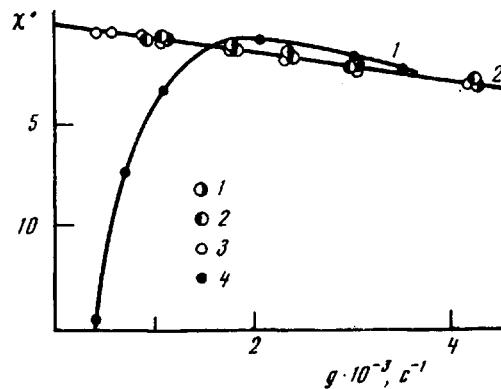


Рис. 2. Зависимости угла ориентации  $\chi^0$  от градиента скорости потока  $g$  для образца 5: 1 — прогревание при  $90^\circ$  в течение 1,5 ч; 2 — дополнительное прогревание при  $120^\circ$  в течение 1 ч. Концентрация растворов 0,107 (1); 0,157 (2); 0,275 (3) и 0,517 г/дл (4)

Значения  $[\eta]$  измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем течения ДХУК 120 с при  $21^\circ$ . Величины приведенной вязкости  $\eta_{\text{уд}}/\text{с}$  меняются линейно в зависимости от концентрации раствора  $c$ . Константы Хагганса  $k'$  лежат в области 0,4–0,6, что характеризует термодинамическое качество ДХУК как умеренно хорошее. Величины  $[\eta]$  приведены в таблице.

#### Молекулярные характеристики ароматического сополимера на основе терефталевой кислоты, фенилгидрохинона и резорцина в ДХУК

Образец, №	$[\eta] \cdot 100 \cdot \text{см}^3/\text{г}$	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{с}$	$\frac{dn}{dc}, \text{ см}^2/\text{с}$	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}, \text{ г/моль}$	$\frac{[\eta]}{[\eta] \cdot 10^{10}, \text{ см} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{г}^{-1}}$
1	2,54	0,40	0,12	29,9	144
2	2,70	0,40	0,11	28,1	145
3	3,00	0,40	0,12	25,3	143
4	2,50	0,45	0,09	21,30	120
5 *	2,20	0,47	0,08	21,25	132
6	1,38	0,66	0,09	11,55	125,3
7 *	1,23	0,70	0,12	11,50	112,5
8 *	1,20	0,76	0,11	9,20	105
9 *	0,66	1,10	0,08	5,50	76
10 *	0,56	1,21	0,11	4,90	80
11 *	0,30	1,74	0,10	3,07	71

\* Образец подвергнут термодеструкции в растворе ДХУК.

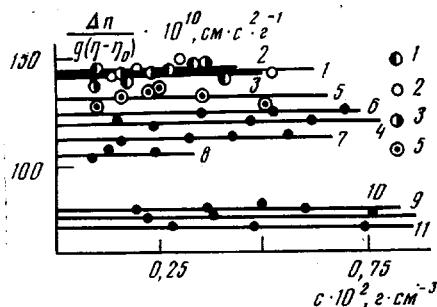


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости оптических коэффициентов сдвига  $\Delta n/\Delta t$  от концентрации  $c$ . Цифры у прямых соответствуют обозначениям образцов в таблице

Рис. 4. Зависимости  $\lg(M_L[\eta])$  (1) и  $\lg(\eta_0 D)$  (2) от  $\lg M$

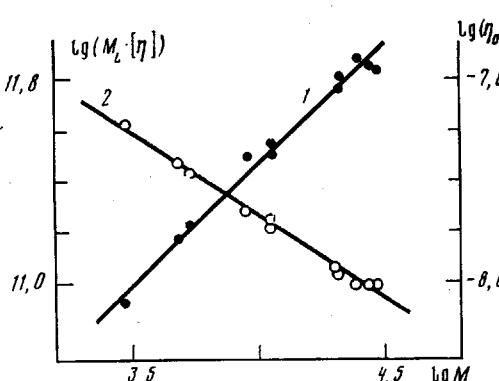


Рис. 4

Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  образцов ФГР в ДХУК измеряли при  $25^\circ$  на поляризационном диффузометре [6] в кювете для агрессивных сред [7], длина которой по ходу луча составляет 3 см. Концентрации растворов в измерениях диффузии составляли 0,06–0,12 г/дл. Зависимость скорости диффузии полимера от концентрации в этом интервале с не обнаружена. Дисперсии диффундирующими границы растворитель – раствор полимера  $\sigma_D^2$  рассчитывали для различных моментов времени из максимальных ординат интерференционных кривых и площадей под кривыми [6]. На рис. 1 для изученных образцов ФГР приведены зависимости величин  $\sigma_D^2$  от времени диффузии  $t$ . Из наклонов экспериментальных прямых рис. 1 по формуле  $\sigma_D^2 = 2Dt$  найдены коэффициенты диффузии  $D$ , приведенные в таблице. Инкременты показателя преломления  $dn/dc$  для тех же образцов найдены из площадей под интерференционными кривыми [6] (таблица). Среднее по образцам значение  $(dn/dc)_{cp} = 0,10$ .

ДЛП измеряли визуальным способом [6] в титановом приборе с внутренним ротором высотой 3 см и шириной зазора 0,03 см. Молекулярность раствора контролировали по ходу зависимости угла ориентации  $\chi$  от градиента скорости потока  $g$ . Для примера на рис. 2 приведена зависимость  $\chi$  от  $g$  для растворов образца 5 после растворения при  $90^\circ$  в течение 1,5 ч (кривая 1) и после дополнительного прогревания при  $120^\circ$  в течение 1 ч (прямая 2).

Для всех исследованных образцов ДЛП  $\Delta n > 0$  и по величине пропорционально градиенту скорости  $g$ . Величина оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta t = \Delta n/g \cdot (\eta - \eta_0)$  не зависит от концентрации (рис. 3), что указывает на отсутствие влияния эффекта макроформы. Приведенное ДЛП определяли из отрезков, отсекаемых экспериментальными прямыми на оси ординат, в соответствии с формулой Петерлина [8]

$$[\eta]/[\eta] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \Delta n/g(\eta - \eta_0)$$

ММ различных образцов ФГР  $M_{D\eta}$  найдены из измерений  $[\eta]$  и  $D$  по формуле  $M_{D\eta} = (A_0 T / \eta_0)^3 D^{-3} [\eta]^{-1}$

при значении гидродинамической постоянной  $A_0 = 3,5 \cdot 10^{-17}$  Дж/К. Величины  $M_{D\eta}$  приведены в таблице.

На рис. 4 приведены логарифмические зависимости  $[\eta]M_L$  и  $\eta_0 D$  от  $M_{D\eta}$ , аппроксимированные уравнениями

$$[\eta] = 1,66 \cdot 10^{-2} M_{D\eta}^{0,96} \text{ (см}^3/\text{г)} \quad (1)$$

$$\eta_0 D = 2,03 \cdot 10^{-6} M_{D\eta}^{-0,66} \text{ (г/см} \cdot \text{с)}$$

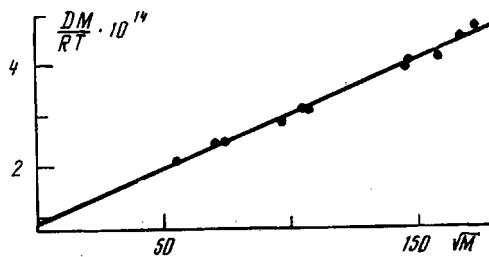


Рис. 5. Зависимость  $DM/RT$  от  $\sqrt{M}$

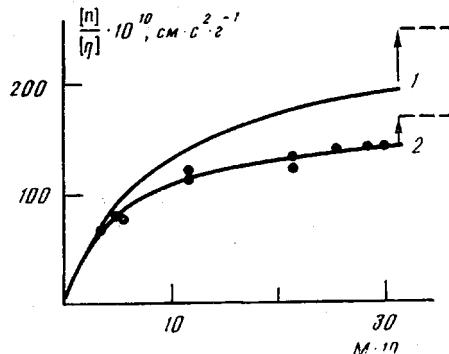


Рис. 6. Зависимость приведенного ДЛП  $[\eta]/[\eta]$  от ММ для полностью *пара*-ароматического полиэфира (1) (1) и для исследуемого полимера (2)

для области ММ от  $3,1 \cdot 10^3$  до  $29,9 \cdot 10^3$ . Высокие показатели степени в формулах (1) не могут быть вызваны объемными эффектами ввиду небольших ММ. Они вызваны гидродинамическим протеканием молекул, связанным с их повышенной скелетной жесткостью. В пользу этого вывода говорят также повышенные величины  $[\eta]$  для образцов ФГР в той же области  $M$ .

В связи с этим описание гидродинамического поведения молекул выполнено на основе гидродинамических теорий поступательного трения [9] червеобразной цепи с протеканием при отсутствии объемных эффектов.

На рис. 5 точками представлены величины  $DM/RT$  в зависимости от  $M^{1/2}$ . Экспериментальная зависимость аппроксимирована прямой согласно уравнению [9]

$$\frac{DM}{RT} = \frac{1}{P\eta_0 N_A} \left( \frac{M_0}{A\lambda} \right)^{1/2} M^{1/2} + \frac{(M_0/\lambda)}{3\pi\eta_0 N_A} \left( \ln \frac{A}{d} - Q \right), \quad (2)$$

где  $A$  — длина сегмента Куна молекулярной цепи;  $d$  — гидродинамический диаметр цепи;  $M_0$  — ММ повторяющейся единицы цепи;  $\lambda$  — длина проекции повторяющейся единицы на направление червеобразной цепи;  $P=5,11$  и  $Q=1,056$  (теоретические постоянные [9]); величины  $RT$  и  $N_A$  имеют обычный смысл. Из наклона прямой, равного  $\frac{1}{\eta_0 P N_A} \frac{M_0^{1/2}}{(\lambda A)^{1/2}} =$   
 $= 0,191 \cdot 10^{-15}$ , найдена величина  $(\lambda A) = 3927 \text{ \AA}^2$ .

Как известно,  $\lambda = \Delta \cdot \cos \frac{\vartheta}{2} + \delta \cdot \sin \frac{\vartheta}{2}$ , где  $\Delta$  и  $\delta$  — виртуальные связи

повторяющейся единицы эфироароматической цепи [3],  $\vartheta = 60^\circ$  — угол изменения направления цепи АПЭ в области включения в нее *m*-фениленовых циклов. В повторяющейся единице цепи исследуемого полимера в среднем на 19 фениленовых циклов в *пара*-положении приходится один цикл в *мета*-положении. Поэтому величины виртуальных связей повторяющейся единицы равны  $\Delta = 121 \text{ \AA}$ ,  $\delta = 23 \text{ \AA}$  ( $\delta/\Delta = 0,19$ ) и длина ее проек-

ции на направление цепи равна  $\lambda=117$  Å. Для длины сегмента Куна находим при этом величину  $A=170$  Å.

Оценка длины сегмента Куна может быть выполнена также с использованием динамооптических данных.

На рис. 6 показана экспериментальная зависимость приведенного ДЛП  $[n]/[\eta]$  от ММ. Для сравнения на том же рисунке приведена кривая, описывающая данные, полученные для растворов полностью *пара*-ароматического полиэфира [1]. Несмотря на значительную ММ ( $3 \cdot 10^4$ ), зависимость  $[n]/[\eta]$  от  $M$  не достигает насыщения. Наличие зависимости  $[n]/[\eta]$  от  $M$  в области столь больших ММ характерно для макромолекул с повышенной равновесной жесткостью. Поэтому естественно для описания данной зависимости воспользоваться теоретическим соотношением, полученным для жесткокептных полимерных молекул [10]

$$\frac{[n]}{[\eta]} / \left( \frac{[n]}{[\eta]} \right)_{\infty} = (1 + 2/x)^{-1} = \left( 1 + \frac{M_s}{M} \right)^{-1}, \quad (3)$$

где  $x=2L/A$ ;  $L$  – длина молекулярной цепи;  $M_s$  – ММ сегмента Куна.

Экспериментальные точки (рис. 6) наилучшим образом описываются теоретической зависимостью (3), если принять ММ сегмента Куна равной 5200 и величину предельного ДЛП  $([n]/[\eta])_{\infty}$  равной  $170 \cdot 10^{-10}$  см · с<sup>2</sup> · г<sup>-1</sup>. Полагая, что ММ единицы длины цепи (в соответствии с определенной выше величиной  $\lambda$ )  $M_L=M_0/\lambda=24$  Å<sup>-1</sup>, для длины сегмента Куна получим значение  $A=220$  Å.

Используя величину  $([n]/[\eta])_{\infty}=170 \cdot 10^{-10}$  см · с<sup>2</sup> · г<sup>-1</sup>, по формуле Куна

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

для разности поляризуемостей сегмента находим значение  $\alpha_1 - \alpha_2 = 2120 \cdot 10^{-25}$  см<sup>3</sup>. Для оптической анизотропии единицы длины цепи  $\beta = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{A}$

получаем значение  $\beta=9,6 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>, что соответствует в пределах погрешности значениям  $\beta$ , полученным ранее [1, 2] для полностью АПЭ.

Таким образом, длину статистического сегмента Куна  $A$  из совокупности данных гидродинамики и ДЛП в потоке в разбавленных растворах ФГР можно оценить равной  $200 \pm 20$  Å.

Длину сегмента Куна можно сравнить со структурой повторяющегося звена ФГР. Число повторяющихся единиц в сегменте Куна  $S=A/\lambda$  рассчитывается из уравнения баланса гибкостей для изучаемой молекулы согласно принципу аддитивности гибкостей [3].

$$\frac{1}{S} = \frac{k_1}{S_1} + \frac{k_2}{S_2} + \frac{k_3}{S_3} \quad (5)$$

Здесь  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  – параметры жесткости, рассчитываемые при условии исключения всех механизмов внутримолекулярной подвижности кроме: 1) вращения вокруг связей, входящих в *m*-фениленовый цикл и фиксированных под углом 120° для  $S_1$ ; 2) изгиба молекулы, вызванного неодинаковыми валентными углами  $\alpha$  и  $\beta$  при атомах О и С сложноэфирных групп для  $S_2$ ; 3) деформации компланарной структуры связей сложноэфирных групп для  $S_3$ . Величина  $k_1=1$  соответствует одному *m*-фениленовому циклу в повторяющейся единице цепи, величины  $k_2=k_3=20$  представляют среднее число сложноэфирных групп в повторяющейся единице цепи.

Используя в правой части уравнения (5) значение  $S_1=3,3 \text{ } \bar{\sigma}^2$ , [4], а также значения  $S_2=130 \text{ } \bar{\sigma}^2$  и  $S_3=90 \text{ } \bar{\sigma}^2$  [1, 2], находим для числа повторяющихся единиц в сегменте Куна молекулярной цепи ФГР величину  $S=1,47 \text{ } \bar{\sigma}^2$ , где  $\bar{\sigma}^2$  – фактор заторможенности внутримолекулярных вра-

щений. Сравнивая это значение  $S$  с экспериментальной величиной  $S = A/\lambda = 1,71$  ( $A = 200 \text{ \AA}$ ,  $\lambda = 117 \text{ \AA}$ ), получаем среднеквадратичную величину фактора заторможенности внутримолекулярных вращений ФГР  $(\overline{\sigma^2})^{1/2} = 1,1$ . Большая свобода внутримолекулярных вращений, полученная в данной работе, является характерным свойством молекул АПЭ [1–4].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Бушин С. В., Беляева Е. В., Черкасов В. А., Машшин А. И., Билибин А. Ю., Скорокходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 713.
2. Бушин С. В., Смирнов К. П., Андреева Л. Н., Беляева Е. В., Билибин А. Ю., Скорокходов С. С., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5.
3. Цветков В. Н. // Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 379 с.
4. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N., Lavrenko P. N., Okatova O. V., Beliaeva E. V., Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S. // Europ. Polymer J. 1985. V. 1. № 11. P. 933.
5. Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S. // Macromolek. Chem. 1985. V. 186. № 8. P. 1575.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. // Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 720 с.
7. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. // Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л., 1979. 232 с.
8. Peterlin A. // J. Polymer Sci. 1954. V. 1. № 12. P. 45.
9. Hearst J. E., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425; Yamakawa H., Fujii M. // Makromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6.07.89

L. N. Andreeva, S. V. Bushin, A. I. Mashoshin, M. A. Bezrukova,  
V. N. Tsvetkov, A. Yu. Bilibin, S. S. Skorokhodov

#### HYDRODYNAMIC, DYNAMOOPTICAL AND CONFORMATIONAL PROPERTIES OF *p*-AROMATIC POLYESTER MOLECULES CONTAINING SMALL ADDITIVES OF THE *m*-PHENYLENE CYCLE

#### Summary

Intrinsic viscosity, translational diffusion and flow birefringence in solutions of aromatic copolyester on the basis of terephthalic acid, phenylhydroquinone and resorcine with the 5 : 95 ratio of *meta*- and *para*-aromatic cycles of the backbone have been measured in dichloracetic acid as a solvent. MM of samples have been calculated from the data of viscometry and translationl diffusion using the Tsvetkov-Klenin hydrodynamic invariant  $A_0 = 3.5 \cdot 10^{-17} \text{ J/K}$ . The MM range from 3.1 to  $29.9 \cdot 10^3$ . The length of the Kuhn segment  $A$  is equal to  $(200 \pm 20) \text{ \AA}$ . The degree of retardation of intramolecular rotations  $(\overline{\sigma^2})^{1/2} = 1.08$ .