

УДК 541.64:539.199:532.72

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРА С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ И БОКОВЫХ ЦЕПЯХ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ<sup>1</sup>

© 1994 г. В. Н. Цветков\*, С. В. Бушин\*, Э. П. Астапенко\*, Н. В. Цветков\*,  
С. С. Скороходов\*, В. В. Зуев\*, Р. Центель\*\*, Х. Потш\*\*

\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*Институт органической химии Университета им. И. Гутенберга  
D-6500 Майнц, Германия

Поступила в редакцию 22.09.93 г.

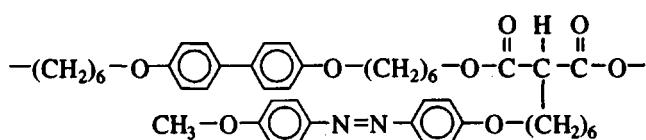
Исследованы гидродинамические, оптические и электрооптические свойства разбавленных растворов полимера, содержащего мезогенные группы в основной и в боковых цепях молекул. Зависимости характеристической вязкости и коэффициента поступательной диффузии от ММ отличаются от таких для линейных полимеров в связи с наличием в исследуемых молекулах длинных боковых ветвей. Анализ этих зависимостей в рамках модели червеобразной цепи приводит к необычно большому значению (~0.8) отношения диаметра цепи к длине сегмента Куна. При этом длина сегмента Куна  $(14 - 17) \times 10^{-8}$  см типична для гибкоцепных полимеров. По данным ДЛП в потоке рассчитана оптическая анизотропия единицы длины полимерной молекулы ( $11.6 \times 10^{-17}$  см<sup>2</sup>), которая определяется в значительной степени оптическими свойствами основной цепи полимера. Показано, что положительная постоянная Керра полимера ( $4.6 \times 10^{-12}$  см<sup>5</sup> г<sup>-1</sup> (300 В)<sup>-2</sup>) слагается из положительного вклада боковых цепей и отрицательного вклада основной цепи. Электрическое двойное лучепреломление в растворах полимера связано с локальными ориентациями фрагментов полимерных цепей, что является следствием высокой кинетической гибкости последних.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования (методами молекулярной гидродинамики и оптики в разбавленных растворах) конформационных свойств молекул мезогенных полимеров, содержащих мезогенные группы в основной цепи (линейные мезогенные полимеры) или в боковых цепях (гребнеобразные мезогенные полимеры), широко представлены в литературе [1 - 7]. В то же время такие исследования для полимеров с мезогенными группами как в основной, так и в боковых цепях в настоящее время практически отсутствуют. В предлагаемой работе сделана первая попытка заполнения такого пробела.

С этой целью методами молекулярной гидродинамики (вискозиметрии, поступательной диффузии, седиментации) и оптики (двойное лучепреломление в потоке и в электрическом поле) были изучены молекулярные характеристики поли-

мера, содержащего мезогенные фрагменты как в основной, так и в боковых цепях молекул



Синтез полимера описан в работе [8].

### МЕТОДИКА

Два образца с характеристическими вязкостями  $[\eta] = 17.0$  и  $9.0 \text{ см}^3/\text{г}$  были разделены соответственно на семь и шесть фракций путем дробного осаждения из растворов в хлороформе (с исходными концентрациями  $2 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ ) метанолом. При исследовании гидродинамических свойств полимера в качестве растворителя использовали хлороформ квалификации х. ч. "для хроматографии" (плотность  $\rho_0 = 1.48 \text{ г}/\text{см}^3$ , вязкость  $\eta_0 = 0.54 \text{ сП}$  при  $25^\circ\text{C}$ ). Характеристические вязкости фракций и исходных образцов определяли с помощью капиллярного вискозиметра по обычной

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5778).

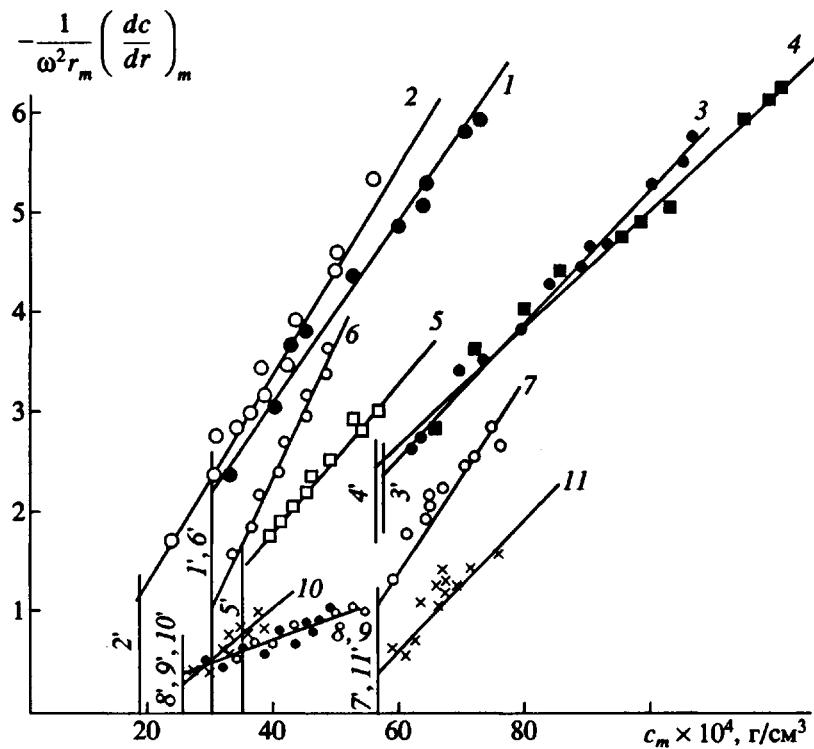


Рис. 1. Зависимость  $-(\omega^2 r_m)^{-1} (dc/dr)_m$  от концентрации полимера у мениска  $c_m$  для различных моментов времени центрифугирования (точки). Цифры у прямых соответствуют номерам образцов в табл. 1. Наклонные прямые отсекают от вертикальных прямых отрезки  $-(\omega^2 r_m)^{-1} (dc/dr)_m, 0$ , соответствующие  $c_m = c_0$ , где  $c_0$  – исходная концентрация исследуемого полимера в растворе.

методике [4, 9] при 21°C (табл. 1). Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  измеряли на поляризационном диффузометре [4, 9] при 25°C методом максимальной ординаты и площади под интерференционной кривой. Измерения проводили в стеклянной кювете длиной 3 см по ходу луча. Из величины площади под интерференционной кривой находили инкременты показателя пре-

ломления  $dn/dc$  для фракций и исходных образцов. Средняя величина  $(dn/dc)_{\text{ср}} = 0.175 \text{ см}^3/\text{г}$ . Концентрация с растворов составляла от  $0.06 \times 10^{-2}$  до  $0.10 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{cm}^3$ , поэтому полученные величины  $D$  (табл. 1) практически равны  $D_0$ , т.е. значениям  $D$  при  $c \rightarrow 0$ . Парциальный удельный объем полимера  $\bar{v} = 0.81 \text{ см}^3/\text{г}$  измеряли в хлороформе при 25°C пикнометрическим методом для нефракционированного образца с характеристической вязкостью  $[\eta] = 17.0 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Таблица 1. Гидродинамические характеристики исследованных образцов полимера

Образец, №	$[\eta] \times 10^{-2}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$D \times 10^7$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$M_w \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$ , $\text{эрд}/\text{К}$
1	0.158	15.2	10.2	3.2
2	0.160	16.6	9.0	3.4
3	0.120	18.8	5.8	3.0
4	0.135	20.8	5.4	3.4
5	0.124	19.0	5.1	3.0
6	–	19.5	4.7	3.2
7	0.100	33.0	2.0	3.5
8	0.100	30.0	1.6	2.6
9	0.090	30.0	1.5	2.8
10	0.080	39.0	0.9	3.0
11	0.080	46.0	0.73	3.2

Молекулярные массы фракций и исходных образцов определяли с использованием ультрацентрифуги MOM 3170/В (Венгрия), оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой. При этом применяли метод приближения к седиментационному равновесию [10]. Вариант этого метода, предполагающий использование поляризационно-интерферометрической оптики, разработан в недавно опубликованной работе [11]. Средневесовая молекулярная масса  $M_w$  исследуемого образца в описываемом методе определяется по уравнению

$$M_w = (\omega^2 r_m c_m)^{-1} \left( \frac{dc}{dr} \right)_m \frac{RT}{1 - \bar{v} \rho_0}. \quad (1)$$

Здесь  $c_m$  и  $(dc/dr)_m$  – концентрация и градиент концентрации полимера у мениска;  $r_m$  – радиальная координата мениска;  $\omega$  – угловая скорость вращения ротора;  $(1 - \bar{v}\rho_0)$  – фактор плавучести полимера; величины  $R$  и  $T$  имеют обычный смысл.

Анализ интерференционных картин седиментации в центрифуге, необходимый для вычисления величин  $c_m$  и  $(dc/dr)_m$ , входящих в уравнение (1), подробно описан в работе [11].

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости  $(\omega^2 r_m)^{-1} (dc/dr)_m$  от  $c_m$ , полученные из интерференционных кривых в области мениска для ряда моментов времени при скорости вращения ротора  $n = \omega/2\pi = 36 \times 10^3$  об/мин. Время центрифугирования не превышало 1.5 ч. Исходная концентрация  $c_0$  растворов составляла от 0.2 г/100 см<sup>3</sup> для высокомолекулярных фракций полимера до 0.58 г/100 см<sup>3</sup> для низкомолекулярных фракций, характеризующихся большими коэффициентами диффузии и значительным диффузионным уширением кривой градиента концентрации. Зависимости, представленные на рис. 1, аппроксимированы прямыми. Величина ординаты  $(\omega^2 r_m)^{-1} (dc/dr)_{m,0}$  экспериментальной прямой при  $c_m = c_0$  соответствует начальным условиям центрифугирования и может быть использована при расчете величины  $M_w$  по формуле (1). Экстраполяцию величин  $M_w$ , полученных из эксперимента, к  $c_0 = 0$  не проводили.

В растворах одной из наиболее высокомолекулярных фракций в тетрахлорэтане (ТХЭ,  $\eta_0 = 1.73$  сП,  $\rho = 1.6$  г/см<sup>3</sup> при 20°C) было измерено ДЛП в потоке, а в растворах в диоксане ( $\eta_0 = 1.32$  сП,  $\rho = 1.034$  г/см<sup>3</sup> при 20°C) электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ, эффект Керра).

ДЛП измеряли в титановом динамооптиметре с внутренним ротором высотой 3.2 см и зазором между статором и ротором 0.02 см. Применили принудительную водянную термостабилизацию прибора. В качестве источника света использовали Не–Не-лазер (длина волны 632.8 нм), что позволило изучать ДЛП даже в сильно окрашенных растворах исследуемого полимера. Для увеличения чувствительности метода модулировали эллиптичность поляризации света с частотой 18 кГц.

ЭДЛ исследовали в ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см и зазором 0.03 см между ними. Использовали прямоугольные импульсы напряженностью до 35 кВ/см и длительностью от 1 до 5 мс. Так же как в опытах по ДЛП, источником света служил Не–Не-лазер, а эллиптичность поляризации света модулировали с частотой 600 кГц.

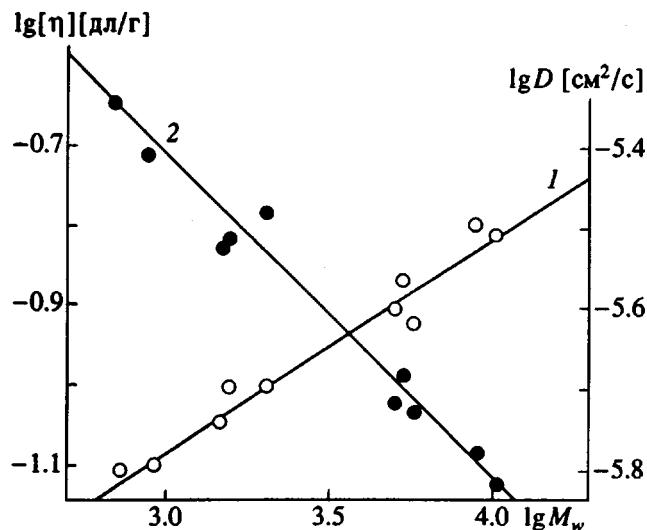


Рис. 2. Зависимости  $\lg[\eta]$  (1) и  $\lg D$  (2) от  $\lg M_w$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные, полученные гидродинамическими методами, представлены в табл. 1. На рис. 2 приведены зависимости  $[\eta]$  и  $D$  от  $M_w$  в логарифмических координатах. Зависимости аппроксимированы прямыми. Соответствующие им уравнения Марка–Куна–Хаувинка

$$\begin{aligned} [\eta] &= K_\eta M_w^a = 2.19 M^{0.2} \text{ (см}^3/\text{г}), \\ D &= K_D M_w^{-b} = 6.22 \times 10^{-5} M^{-0.4} \text{ (см}^2/\text{с).} \end{aligned} \quad (2)$$

Показатели степени  $a$  и  $b$  в уравнениях (2) меньше, чем 0.5 (величина  $a$  при этом меньше величины  $b$ ). Это необычно для линейных макромолекул, однако наблюдалось ранее для полимеров со слабо выраженной асимметрией формы молекул, в частности для разветвленных, гребнеобразных и привитых полимеров [4]. Для исследуемого полимера специфика зависимостей  $[\eta]$  и  $D$  от  $M$  связана, очевидно, с наличием в его молекулах боковых ветвей значительной длины.

Величины гидродинамического параметра  $A_0$

$$A_0 = \eta_0 D (M[\eta]/100)^{1/3} T^{-1} \quad (3)$$

(вычисленные по экспериментальным значениям  $M$ ,  $[\eta]$  и  $D$  и представленные в табл. 1) практически не изменяются с изменением ММ полимера. Средняя величина  $A_{0,\text{ср}} = 3.2 \times 10^{-10}$  эрг/К характерна для свернутых слабо протекаемых молекулярных клубков.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании ДЛП и ЭДЛ в растворах образца 1 (табл. 1), представлены на рис. 3. Прямая 1 представляет собой зависимость ДЛП раствора полимера в ТХЭ (концентрации  $2 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>)  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $\Delta \tau = (\eta - \eta_0)g$  в потоке ( $g$  – скорость сдвига,  $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкости раствора и растворителя соответственно). Величина  $\Delta n$  полу-

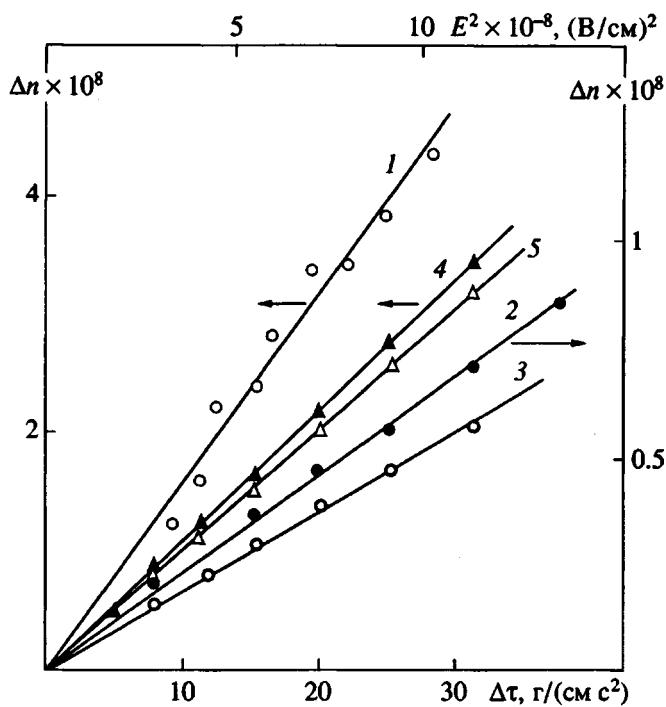


Рис. 3. Зависимости двойного лучепреломления  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $\Delta\tau$  в потоке (1) и квадрата напряженности  $E^2$  электрического поля (2 - 5): 1 – раствор полимера 1 (по табл. 1) в тетрахлорэтане ( $c = 2 \times 10^{-2}$  г/см $^3$ ); 2 – раствор полимера 1 в диоксане ( $c = 2 \times 10^{-2}$  г/см $^3$ ); 3 – диоксан; 4 – раствор *n*-азофенетола в бензоле ( $c = 4.8 \times 10^{-2}$  г/см $^3$ ); 5 – бензол.

жительна и пропорциональна скорости сдвига. Наклон прямой  $\Delta n$  от  $\Delta\tau$  дает величину оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta\tau = 16.2 \times 10^{-10}$  г $^{-1}$  см $^2$ . По порядку эта величина типична для полимера с невысокой равновесной жесткостью.

Кривая 2 (рис. 3) – зависимость величины  $\Delta n$  ЭДЛ от квадрата напряженности  $E^2$  электрического поля для раствора того же полимера ( $2 \times 10^{-2}$  г/см $^3$ ) в диоксане, кривая 3 – та же зависимость для растворителя – диоксана. В обоих случаях выполняется закон Керра (пропорциональность  $\Delta n$  и  $E^2$ ), что может служить иллюстрацией электрооптической чистоты раствора. В то же время, несмотря на значительную концентрацию раствора, различие в наклонах прямых 2 и 3 невелико и, учитывая сильную окраску раствора, может быть надежно установлено лишь с применением Не–Не-лазера и чувствительного фотоэлектрического метода регистрации. По разности наклонов прямых 2 и 3 определена удельная постоянная Керра исследуемого полимера  $K = (\Delta n - \Delta n_0)/cE^2$  (где  $\Delta n_0$  – величина ЭДЛ растворителя в поле напряженности  $E$ ). С учетом известной для диоксана величины  $\Delta n_0/E^2 = 0.39 \times 10^{-12}$  см $^2$  (300 В) $^{-2}$  значение  $K = 4.6 \times 10^{-12}$  г $^{-1}$  см $^5$  (300 В) $^{-2}$ . Эта величина по порядку близка к зна-

чениям  $K$ , известным для многих гибкоцепных полимеров [4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Гидродинамические данные

В связи с отмеченными выше относительно большими размерами боковых цепей молекул исследуемого полимера при анализе гидродинамических данных существенное значение приобретает правильный учет “эффективного диаметра” макромолекулы.

Учитывая низкие молекулярные массы фракций и образцов (табл. 1), мы можем пренебречь внутримолекулярными объемными взаимодействиями и моделировать молекулу червеобразной цепью без эффектов исключенного объема.

В рамках модели червеобразной цепи наиболее полный учет зависимости коэффициента поступательного трения  $f$  и характеристической вязкости  $[\eta]$  от диаметра цепи  $d$  проведен в работах [12 - 15].

Согласно работе [12], гидродинамический параметр  $P$ , входящий в уравнение

$$f = P\eta_0(LA)^{1/2}, \quad (4)$$

для червеобразной цепи длиною  $L \geq 2.278A$  ( $A$  – длина сегмента Куна) может быть представлен соотношением

$$\frac{P_\infty}{P} \left( \frac{L}{A} \right)^{1/2} = \left( \frac{L}{A} \right)^{1/2} + \frac{P_\infty}{3\pi} \left[ B_2 + B_3 \left( \frac{L}{A} \right)^{-1/2} + B_4 \left( \frac{L}{A} \right)^{-1} + B_5 \left( \frac{L}{A} \right)^{-3/2} \right]. \quad (5)$$

Здесь коэффициенты  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $B_4$  и  $B_5$  – функции от приведенного гидродинамического диаметра  $d/A$ , представленные уравнениями (50) в работе [12] или уравнениями (2.133) в ссылке [4],  $P_\infty = 5.11$ . Наклон зависимости  $(P_\infty/P)(L/A)^{1/2}$  от  $(L/A)^{1/2}$

$$\begin{aligned} d \left[ \frac{P_\infty}{P} \left( \frac{L}{A} \right)^{1/2} \right] / d \left[ \left( \frac{L}{A} \right)^{1/2} \right] &= \\ &= (1 - 0.238/L/\sigma A)^{-1} \times \\ &\times \left[ 0.138 - 0.691 \left( \frac{d}{A} \right)^2 + 2B_4 \left( \frac{L}{A} \right)^{-1/2} + \right. \\ &\left. + 3B_5 \left( \frac{L}{A} \right)^{-1} \right], \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\sigma = 2.278$ , незначительно отличается от единицы. Это отличие быстро убывает с ростом  $L/A$ . Наибольшее отличие наклона от единицы, равное 0.1043, достигается при  $L/\sigma A = 1$  и максимальном значении  $d/A = 1$ .

Такое отклонение от линейности не может быть установлено из измерений коэффициентов поступательной диффузии  $D$  при различных молекулярных массах полимера, поскольку оно лежит в пределах погрешности измерений. Поэтому члены, содержащие коэффициенты  $B_3$ ,  $B_4$  и  $B_5$  в формуле (5), можно не учитывать.

Согласно этой формуле и формуле (2.133) в ссылке [4], величины  $P_\infty B_2 / 3\pi$ , равные отрезкам, отсекаемым на оси ординат асимптотами зависимостей  $(P_\infty / P)(L/A)^{1/2}$  от  $(L/A)^{1/2}$ , при соответствующих значениях  $d/A$  удовлетворяют уравнению

$$\frac{P_\infty}{3\pi} B_2 = \frac{P_\infty}{3\pi} \times \\ \times \left\{ - \left[ 1 - 0.01412 \left( \frac{d}{A} \right)^2 + 0.00592 \left( \frac{d}{A} \right)^4 \right] \times \right. \\ \times \ln \frac{d}{A} - 1.0561 - 0.1667 \frac{d}{A} - \\ \left. - 0.19 \left( \frac{d}{A} \right)^2 - 0.0224 \left( \frac{d}{A} \right)^3 + 0.19 \left( \frac{d}{A} \right)^4 \right\}. \quad (7)$$

С учетом сказанного выше зависимость  $\eta_0 DM/RT$  от  $M^{1/2}$  может быть представлена в виде

$$\eta_0 DM/RT = (P_\infty N_A)^{-1} (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + \\ + (3\pi N_A)^{-1} M_L B_2, \quad (8)$$

где  $M_L = M/L$  молекулярная масса единицы длины цепи.

Для "тонких" цепей ( $d/A \ll 1$ ) всеми членами, содержащими  $d/A$ , кроме  $\ln(d/A)$  в выражении (7) можно пренебречь. После этого уравнение (8) принимает асимптотическую форму

$$\eta_0 DM/RT = (P_\infty N_A)^{-1} (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + \\ + (3\pi N_A)^{-1} M_L [\ln(A/d) - 1.056], \quad (9)$$

которая традиционно используется в литературе при анализе экспериментальных данных по поступательному трению молекул. На рис. 4 графически представлены величины  $B_2 N_A^{-1}$  (т.е. уменьшенные в  $M_L / 3\pi$  раз отрезки  $\theta$ , отсекаемые на оси ординат прямыми  $\eta_0 DM/RT$  от  $M^{1/2}$ ) в зависимости от  $d/A$ , рассчитанные согласно выражениям (7) и (8) (кривая 1) и асимптотической форме (9) (кривая 2). Сравнение их показывает, что различие между кривыми 1 и 2 заметно лишь в области  $d/A > 0.3$ , когда  $\theta < 0$ . Различие между кривыми 1 и 2 на рис. 4 увеличивается с ростом  $d/A$ , достигая 10% по абсциссе в области  $d/A = 1$ . При этом значения  $d/A$ , определяемые по отрезкам, отсекаемым на оси ординат экспериментальными прямыми на графике  $DM$  от  $M^{1/2}$ , будут несколько меньшими, если для анализа используется более точная зависимость (8) вместо (9).

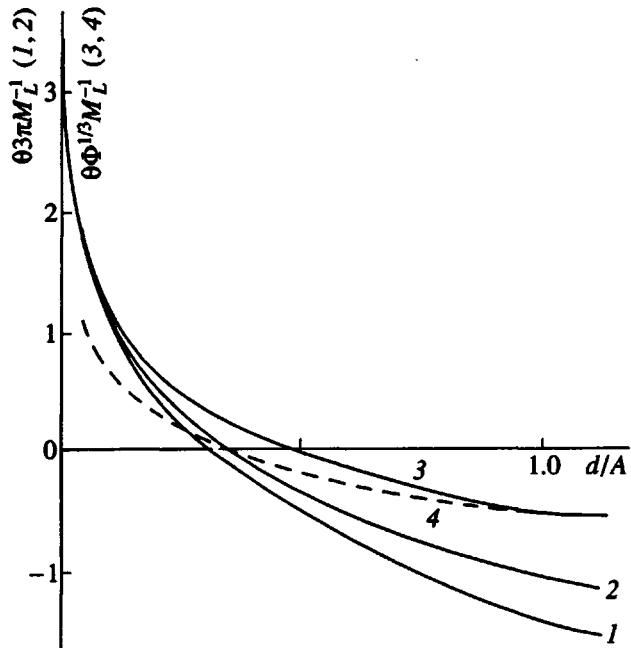


Рис. 4. Отрезки  $\theta = \theta(d/A)$ , уменьшенные в  $M_L(3\pi)^{-1}$  (1, 2) и в  $M_L(\Phi^{-1/3})$  раз (3, 4), отсекаемые от оси ординат на графиках функций  $\eta_0 DM/RT = f(M^{1/2})$  и  $(M^2/[\eta])^{1/3} = f(M^{1/2})$  соответственно, в зависимости от приведенного диаметра  $d/A$  червеобразной цепи. Кривые 1, 2, 3 и 4 рассчитаны по формулам (8), (9), (16) и (18) соответственно.

Аналогичное рассмотрение можно применить и при анализе данных вискозиметрии.

Как известно, в теории вязкости червеобразных цепей [14, 15] исходным уравнением является соотношение Флори

$$[\eta] = \Phi(L/A)^{3/2}/M, \quad (10)$$

в котором коэффициент  $\Phi$  не постоянен, а зависит от  $L$ ,  $d$  и  $A$  согласно уравнению

$$\Phi = \Phi_\infty/\phi(L, d, A). \quad (11)$$

Здесь  $\Phi_0 = 2.87 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> — предельное значение  $\Phi$  при  $L/A \rightarrow \infty$ , а функция  $\phi(L, d, A)$  при  $L \geq 2.278A$  определяется соотношением

$$\phi = 1 - [C_1(L/A)^{-1/2} + C_2(L/A)^{-1} + \\ + C_3(L/A)^{-3/2} + C_4(L/A)^{-2}], \quad (12)$$

где коэффициенты  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  и  $C_4$  — функции от  $d/A$ , которые в области  $0.1 < d/A < 1.0$  могут быть представлены уравнениями (24) из работы [14] или формулами (2.140) в работе [4].

В работе [16] совокупность уравнений (10) и (11) представлена в форме

$$(M^2/[\eta])^{1/3} = \Phi_\infty^{-1/3} M_L (L/A)^{1/2} \phi^{1/3} \quad (13)$$

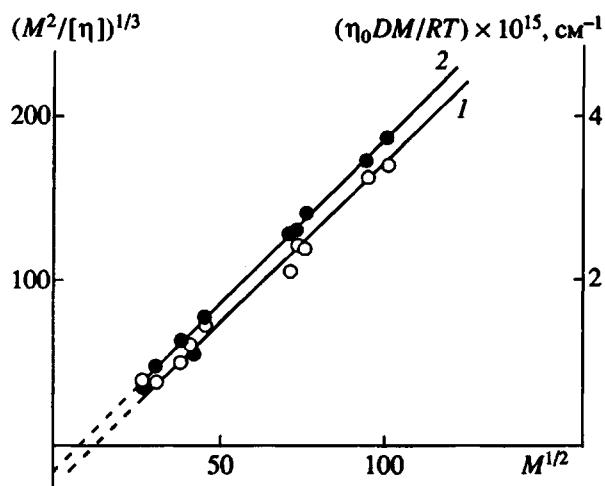


Рис. 5. Экспериментальные зависимости  $\eta_0 DM/RT$  (1) и  $(M^2/[\eta])^{1/3}$  (2) от  $M^{1/2}$ .

и показано, что зависимости величин  $\Phi^{1/3}(L/A)^{1/2}$ , следовательно, и  $(M^2/[\eta])^{1/3}$ , от  $(L/A)^{1/2}$  для различных значений  $d/A < 1$  в широком интервале изменений  $L/A$  могут быть аппроксимированы прямыми с наклонами, равными единице.

Это значит, что для гомологического ряда фракций полимера величина  $(M^2/[\eta])^{1/3}$  должна быть линейной функцией от  $(L/A)^{1/2}$  (или  $M^{1/2}$ ). Такая зависимость подтверждается многочисленными экспериментальными данными, полученными для полимерных растворов, в которых эффекты исключенного объема не проявляются [4]. При этом, как известно, по наклонам полученных из эксперимента прямых определяется (если известна величина  $M_L$ ) длина сегмента Куна  $A$ .

Для определения диаметра цепи  $d$  необходимо дальнейшее рассмотрение функции  $\Phi$  в уравнении (13). Анализ асимптотического поведения  $\Phi$  в области  $L/A \gg 1$  при различных значениях  $d/A$ , проведенный в работе [17], показал, что в этих условиях  $\Phi$  может быть представлена выражением

$$\Phi = 1 - 2.2(L/A)^{-1/2}[\ln(A/d) - 0.75]. \quad (14)$$

Используя этот результат, для асимптотического предела функции  $\Phi^{1/3}$  в области  $L/A \gg 1$  получим

$$\Phi^{1/3} = 1 - (2.2/3)(L/A)^{-1/2}[\ln(A/d) - 0.75]. \quad (15)$$

Подстановка выражения (15) в формулу (13) приводит к соотношению

$$(M^2/[\eta])^{1/3} = \Phi_\infty^{-1/3} (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + \\ + 0.73 \Phi_\infty^{-1/3} M_L [\ln(A/d) - 0.75], \quad (16)$$

из которого следует линейная зависимость  $(M^2/[\eta])^{1/3}$  от  $M^{1/2}$ ; независимый от  $M$  член в пра-

вой части уравнения (16) дает отрезок на оси ординат, отсекаемый полученной прямой.

Как известно, соотношение, аналогичное (16), можно получить, используя уравнение поступательной диффузии (9) и подставляя в него  $D$  из известного выражения "гидродинамического инварианта" [18]

$$kP_\infty^{-1}\Phi_\infty^{1/3} = \eta_0 D(M[\eta])^{1/3} T^{-1}. \quad (17)$$

В этом случае получаем уравнение (см. (4.18) в ссылке [4])

$$(M^2/[\eta])^{1/3} = \Phi_\infty^{-1/3} (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + \\ + (P_\infty/3\pi) \Phi_\infty^{-1/3} M_L [\ln(A/d) - 1.056], \quad (18)$$

отличающееся от выражения (16) лишь численным множителем  $P_\infty/3\pi = 0.54$  (вместо 0.73) и слагаемым 1.056 (вместо 0.75) в свободном члене.

Наклоны прямых, получаемых при построении зависимостей  $(M^2/[\eta])^{1/3}$  от  $M^{1/2}$ , используемые для определения  $A$ , в уравнениях (16) и (18) идентичны. Напротив, различия в численных значениях свободных членов в выражениях (16) и (18) могут привести к отличиям в значениях  $d/A$ , которые определяются по отрезкам, отсекаемым на оси ординат.

Это обстоятельство иллюстрируют кривые 3 и 4 на рис. 4, представляющие зависимость отсекаемых отрезков (уменьшенных в  $M_L/\Phi^{1/3}$  раз) от приведенного диаметра  $d/A$  червеобразной цепи, рассчитанные по уравнениям (16) и (18) соответственно. Различия между кривыми 3 и 4 тем меньше, чем больше относительный диаметр цепи  $d/A$ , и практически исчезает в области  $d/A \approx 1$ . Из представленных графиков также видно, что в области  $d/A < 1$  значения  $d/A$ , определяемые по отрезкам, отсекаемым на осях ординат прямыми  $(M^2/[\eta])^{1/3} = f(M^{1/2})$ , будут несколько больше при использовании соотношения (16) вместо (18).

Для использования уравнений (8), (9), (16) и (18) при количественном анализе экспериментальных данных необходима величина  $M_L = M_0/\lambda$ , где  $M_0$  – молекулярная масса повторяющегося звена полимерной цепи,  $\lambda$  – его длина в направлении вытянутой цепи. Эти величины, определенные по структурной формуле полимера, представленной выше, равны  $M_0 = 764$ ,  $\lambda = 31.5 \times 10^{-8}$  см, в соответствии с чем для исследуемого нами полимера  $M_L = 24.3 \times 10^8$  см<sup>-1</sup>.

На рис. 5 величины  $\eta_0 DM/RT$  и  $(M^2/[\eta])^{1/3}$ , вычисленные по данным табл. 1, представлены (точками) в зависимости от  $M^{1/2}$ . Полученные зависимости являются линейными в соответствии с уравнениями (8), (9), (16) и (18).

Согласно этим уравнениям, с использованием теоретических постоянных  $P_\infty = 5.11$  и  $\Phi_\infty = 2.87 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>, по наклонам прямых рис. 5 определе-

на длине сегмента Куна  $A_D = 17.2 \times 10^{-8}$  см (по данным диффузии) и  $A_\eta = 14.3 \times 10^{-8}$  см (по данным вискозиметрии). Различие в величинах  $A$ , полученных из диффузии и вискозиметрии, не связано с погрешностями эксперимента. Оно отражает хорошо известный факт – неполную совместимость теоретических значений  $P_{\infty}$  и  $\Phi_{\infty}$ . По порядку величины полученные значения  $A$  соответствуют равновесной жесткости типичных гибкоцепных полимеров [4, 9], и, следовательно, молекулярные цепи исследуемых образцов (табл. 1) содержат от 2 до 30 сегментов Куна, т.е. соответствуют области применимости ( $L/A \geq 2.278$ ) уравнений гидродинамики, используемых нами.

Характерной особенностью экспериментальных данных, представленных на рис. 5, являются отрицательные величины их начальных ординат, что связано с пониженными значениями показателей степени в уравнениях (2). В свете обсуждавшихся выше теоретических представлений эта особенность означает, что для червеобразной цепи, моделирующей изучаемый полимер, характерна значительная величина приведенного диаметра  $d/A$ .

Эта величина может быть определена по отрезкам, отсекаемым на оси ординат прямыми рис. 5, если эти отрезки сравнивать со свободным членом в одном из уравнений (8) или (9) (при использовании данных диффузии) и из уравнений (16) или (18) (при использовании вискозиметрических данных). Полученные таким образом результаты представлены в табл. 2.

Эти данные (из которых предпочтительными представляются полученные с использованием формул (8) и (16)) показывают, что длина сегмента Куна лишь на 20 - 30% превосходит диаметр эквивалентной червеобразной цепи. Столь необычно большая относительная величина  $d$ , очевидно, отражает "гребнеобразную" структуру исследуемых молекул. Значения  $d$ , представленные в последнем столбце табл. 2, по порядку величины близки к контурной длине боковой цепи ( $23 \times 10^{-8}$  см) полимера, определяемой по его структурной формуле.

В то же время особенностью изучаемых молекул, отличающей их от молекул ранее исследованных гребнеобразных полимеров, является малая равновесная жесткость их основных цепей.

Как известно, равновесная жесткость исследованных ранее гребнеобразных молекул поликарилатов и полиметакрилатов в 4 - 5 раз возрастает, достигая значения  $A = (50 - 60) \times 10^{-8}$  см, с увеличением длины бокового радикала от метилового до цетилового (длина которого равна в последнем случае длине боковой цепи исследуемого нами полимера). Еще больше можно повысить жесткость (до  $100 \times 10^{-8}$  см и выше) полиметакриловой цепи, прививая на нее длинные цепи ПС [4]. Повышенная жесткость этих гребнеобразных

Таблица 2. Длина сегмента Куна  $A$  и гидродинамический диаметр  $d$  червеобразной цепи, моделирующей исследуемый полимер

Начальная ордината экспериментальной прямой на рис. 5 (см <sup>-1</sup> )	Используемое уравнение	$A \times 10^8$ , см	$A/d$	$d \times 10^8$ , см
$-5 \times 10^{-16}$ (прямая 1)	(8)	17.2	1.20	14.3
	(9)	17.2	1.12	15.4
$-14$ (прямая 2)	(16)	14.3	1.26	11.4
	(18)	14.3	1.43	10.0

молекул вызвана стерическими взаимодействиями между соседними боковыми радикалами, затрудняющими вращательные движения атомных групп основной цепи.

Однако в гребнеобразной молекуле исследуемого нами полимера боковые цепи присоединены к основной цепи через промежутки, длина которых  $\lambda = 37 \times 10^{-8}$  см на порядок превышает расстояние между соседними боковыми цепями упомянутых выше гребнеобразных молекул, что исключает возможность влияния стерических взаимодействий между боковыми цепями на жесткость основной цепи исследуемого нами полимера. Поэтому введение в каждое повторяющееся звено основной цепи двух гексаметиленовых спейсеров оказывается достаточным для уменьшения равновесной жесткости молекулы до значения  $A \approx (14 - 17) \times 10^{-8}$  см, характерного для типичного гибкоцепного полимера.

### Электрооптические свойства

Динамооптические и электрооптические исследования (рис. 3) были проведены с использованием наиболее высокомолекулярного образца (табл. 1, образец 1), основная цепь которого, согласно нашим гидродинамическим данным, содержит около 30 сегментов Куна и поэтому в растворе имеет конформацию червеобразного (практически гауссова) клубка. В соответствии с этим при рассмотрении динамооптических свойств полимера мы можем пользоваться простым уравнением Куна, связывающим величину оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta t$  с сегментной анизотропией  $\alpha_1 - \alpha_2$  гауссовой цепи

$$\Delta n/\Delta t = (4\pi/45kTn)(n^2 + 2)^2(\alpha_1 - \alpha_2). \quad (19)$$

Используя полученное значение  $\Delta n/\Delta t = 16.2 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^2$  и показатель преломления растворителя (ТХЭ)  $n = 1.49$ , из выражения (19) находим  $\alpha_1 - \alpha_2 = 200 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ . Отсюда анизотропия единицы длины молекулярной цепи  $\beta = (\alpha_1 - \alpha_2)/A = 11.6 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ , а анизотропия ее повторяющегося звена  $\Delta a = \beta\lambda = 365 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ .

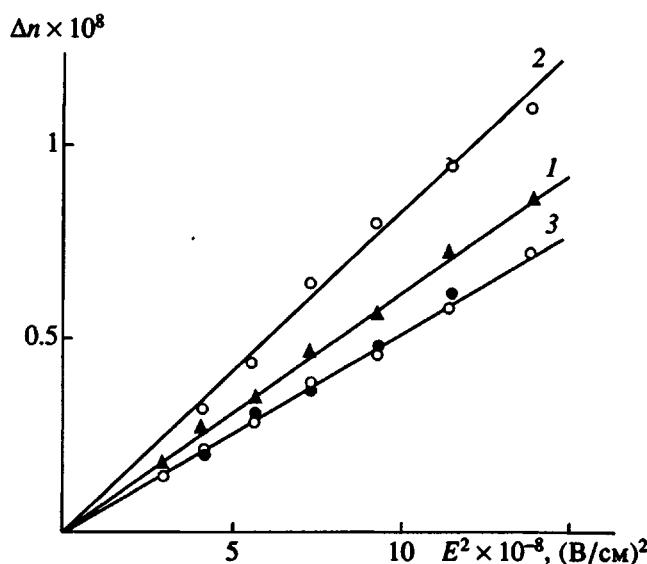


Рис. 6. Зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$ : 1 – раствор *n*-азофенетола ( $c = 1.8 \times 10^{-2}$  г/см $^3$ ); 2 – раствор соединения I в диоксане ( $c = 1.23 \times 10^{-2}$  г/см $^3$ ); 3 – диоксан (светлые точки) и тетрахлорметан (темные точки).

Эти результаты можно сравнить с данными, полученными из исследований ДЛП в растворах ароматических полиэфиров, молекулярные цепи которых содержат структурные элементы (*пара*-ароматические циклы, сложноэфирные группы и метиленовые группы – спайсеры), сходные со структурными элементами основной цепи исследуемого нами полимера. Хотя для полностью *пара*-ароматических полиэфиров значения  $\Delta n/\Delta t$  могут на порядок превосходить [5, 6] величину  $\Delta n/\Delta t$ , найденную нами для полимера 1 (что вызвано большой равновесной жесткостью их цепей), однако полученная для них величина  $\beta \approx (8 - 10) \times 10^{-17}$  см $^2$  [5, 6] близка к величине  $\beta = 11.6 \times 10^{-17}$  см $^2$  для нашего полимера. Этот факт означает, что оптически анизотропное мезогенное ядро, входящее в боковую цепь полимера 1, не вносит существенной анизотропии в повторяющееся звено полимера. Причиной этого является наличие гексаметиленового спайсера между боковой мезогенной группой и основной цепью, ослабляющего ориентационную корреляцию между ними [3]. Поэтому, хотя боковые цепи полимера принимают участие в крупномасштабном вращательном движении молекулярного клубка в сдвиговом потоке, они не вносят заметного вклада в наблюдаемое ДЛП. Величина и знак последнего определяются в значительной степени оптическими свойствами основной цепи.

Все измерения ЭДЛ проведены в растворах с использованием неполярных растворителей (ди-

оксан, бензол, тетрахлорметан). Поэтому полученные данные не содержат возможных ошибок, связанных с влиянием полярных молекул окружающей среды [5, 19, 20], и могут дать сведения об электрооптических характеристиках молекул растворенного вещества.

ЭДЛ в растворе исследуемого полимера (рис. 3) положительно, т.е. по знаку совпадает с ДЛП. Для многих жесткоцепных полимеров это могло бы служить показателем того, что механизм наблюдаемого ЭДЛ связан с крупномасштабным вращением молекулы полимера (как целого), обусловленным ориентирующим действием электрического поля на молекулярный диполь, жестко связанный с цепью [4]. Однако, учитывая значительную гибкость молекулярной цепи изучаемого полимера и специфику дипольной структуры, сделанное выше предположение в применении к образцу 1 было бы ошибочным.

Действительно, крупномасштабное вращение полимерной цепи в электрическом поле независимо от ее жесткости может осуществляться лишь при наличии в каждом из повторяющихся звеньев продольной составляющей дипольного момента  $\mu_{0\parallel}$ , “накапливающейся” вдоль по цепи с увеличением ее длины [4]. Полярные сложноэфирные группы (O–C=O) нашего полимера антипараллельно включены в его основную цепь и поэтому не могут дать заметной величины  $\mu_{0\parallel}$ , однородно направленной по цепи, однако могут дать компоненту, нормальную к ней. Фактически это было показано при исследовании жесткоцепного параароматического полиэфира (ПАПЭ), в растворах которого в (диоксане) было обнаружено отрицательное по знаку ЭДЛ, соответствующее константе Керра  $K = -20 \times 10^{-12}$  см $^5$  г $^{-1}$  (300 В) $^2$  [5]. Полярные эфирные группы в цепях нашего полимера отделены от анизотропных мезогенных ядер гибкими гексаметиленовыми спайсерами, вследствие чего, исходя из структуры его основной цепи, можно было бы ожидать в его растворах отрицательного ЭДЛ, несколько меньшего, чем для ПАПЭ. Экспериментально определенная для нашего полимера постоянная Керра  $K = 4.6 \times 10^{-12}$  см $^5$  г $^{-1}$  (300 В) $^2$  действительно по абсолютной величине несколько меньше, чем для ПАПЭ. Однако в противоположность ожидаемому она положительна. Это значит, что в отличие от ситуации, имеющей место в явлении ДЛП, заметный вклад в эффект Керра, наблюдаемый в растворах образца 1, вносят боковые цепи полимера.

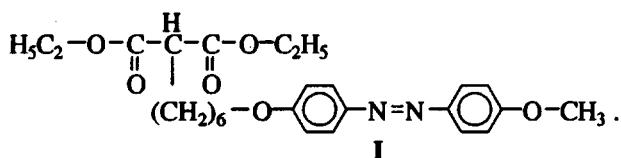
Оптически анизотропной частью боковой цепи образца 1 является низкомолекулярное мезогенное соединение из ряда диалкилоксиазобензолов, одним из известных представителей которого может служить *n*-азофенетол (ПАФ)

$$\text{H}_5\text{C}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$$
. Мы исследовали ЭДЛ в растворах ПАФ в бензоле и тетра-

хлорметане. Полученные зависимости  $\Delta n$  от  $E^2$  представлены на рис. 3 и 6. Они свидетельствуют о положительном знаке ЭДЛ и приводят к значению постоянной  $K = 4 \times 10^{-12} \text{ см}^5 \text{ г}^{-1}$  ( $300 \text{ В}$ ) $^{-2}$  для ПАФ в обоих растворителях. В слабополярной оптически анизотропной молекуле ПАФ продольные составляющие дипольных моментов связей С—О взаимно скомпенсированы. Поэтому небольшой положительный эффект Керра ПАФ в растворах определяется в первую очередь анизотропией поляризуемости его молекул, положительной относительно продольной оси молекулы.

Боковая цепь образца полимера 1, включающая гексаметиленовый спейсер, присоединена к полярной группе  $-\text{O}-\overset{\underset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{C}-\overset{\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$ , играю-

щей основную роль в ориентации макромолекулы в электрическом поле. Поэтому мы сочли целесообразным изучить ЭДЛ в растворах соединения, которое моделирует часть повторяющегося звена полимера, включающую полярную группу с присоединенной к ней боковой цепью



Зависимость  $\Delta n$  от  $E^2$ , полученная для раствора соединения I в диоксане, представлена на рис. 6. Соответствующая константа Керра растворенного вещества положительна и равна  $K = 22.5 \times 10^{-12} \text{ см}^5 \text{ г}^{-1}$  ( $300 \text{ В}$ ) $^{-2}$ , что в 5 раз превосходит значение  $K$ , полученное для ПАФ. Этот результат показывает, что, несмотря на "гибкую" связь (через спейсер  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) полярной группы с мезогенным ядром  $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ , их ориентационная корреляция оказывается достаточной для появления у этого соединения составляющей диполя, параллельной продольной оси его мезогенного ядра. Отсюда можно сделать вывод, что боковая цепь в совокупности с полярной группой, т.е. соединение I, составляющее около половины повторяющегося звена образца 1, вносит положительный вклад в наблюдаемое ЭДЛ в растворах этого полимера. Однако постоянная Керра  $K = 4.6 \times 10^{-12} \text{ см}^5 \text{ г}^{-1}$  ( $300 \text{ В}$ ) $^{-2}$ , фактически измеренная в его растворе, значительно меньше постоянной Керра для соединения I. Это значит, что остальная часть повторяющегося звена полимера (включающая мезогенное ядро  $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$  с полярной группой и спейсером в основной цепи) вносит отрицательный вклад в эффект Керра, измеренный в его растворах.

Таким образом, ЭДЛ, измеряемое в растворах полимера (образец 1)  $\Delta n$ , является суммой двух вкладов, вносимых (в совокупности с полярной группой) мезогенными группами боковых ( $\Delta n_1$ ) и основной ( $\Delta n_2$ ) цепей. При этом первый из вкладов  $\Delta n_1$  положительный, второй  $\Delta n_2$  – отрицательный. Учитывая большую гибкость молекуларных цепей исследуемого полимера, можно предположить простую аддитивность этих вкладов в наблюдаемое ЭДЛ и принять  $\Delta n = \Delta n_1 + \Delta n_2$ , откуда следует

$$K = K_1 W_1 + K_2 W_2. \quad (20)$$

Здесь  $W_1$  и  $W_2$  – весовые доли соединения I и основной цепи соответственно в повторяющемся звене полимера. Они вычисляются из соотношений  $W_1 = M_1/(M_1 + M_2)$ ,  $W_2 = M_2/(M_1 + M_2)$ , где  $M_1 = 470$  – ММ соединения I;  $M_2 = 452$  – ММ повторяющегося звена полимера, отличающегося от образца 1 отсутвием боковых цепей;  $K = 4.6 \times 10^{-12} \text{ см}^5 \text{ г}^{-1}$  ( $300 \text{ В}$ ) $^{-2}$  и  $K_1 = 22.5 \times 10^{-12} \text{ см}^5 \text{ г}^{-1}$  ( $300 \text{ В}$ ) $^{-2}$  – константы Керра для полимера и соединения I соответственно;  $K_2$  – константа Керра для полимера, отличающегося от образца 1 отсутвием боковых цепей. Подстановка численных значений в уравнение (20) дает  $K_2 = -14 \times 10^{-12} \text{ см}^5 \text{ г}^{-1}$  ( $300 \text{ В}$ ) $^{-2}$ , что соответствует величине, которую можно ожидать из сравнения структуры основной цепи полимера 1 и ПАПЭ [5], на что было указано выше.

Справедливость предположения об аддитивности вкладов в эффект Керра, вносимых различными элементами макромолекулы, означает, что ЭДЛ изучаемого нами полимера связано с мелкомасштабной (локальной) ориентацией его молекуллярных цепей под действием электрического поля на полярные группы этих участков. Иными словами, для молекул этого полимера характерна не только высокая равновесная, но и большая кинетическая гибкость, что проявляется как в равновесных свойствах полимера, так и в динамике процессов, происходящих при воздействии на его молекулы ориентирующих и деформирующих сил. Именно эти молекуллярные свойства обеспечивают потенциальную возможность образования в расплаве изучаемого полимера подвижной термотропной нематической мезофазы.

Авторы благодарят С.А. Диденко за проведение препартивных работ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsvetkov V.N., Ryumtsev R.I., Shtennikova I.N. // Liquid Crystalline Order in Polymers / Ed. by Blumstein A.B. N.Y.: Acad. Press, 1978. Ch. 2.
2. Tsvetkov V.N., Andreeva L.N. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 39. P. 95.
3. Tsvetkov V.N., Shtennikova I.N., Pogodina N.V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 133. P. 169.

4. Tsvetkov V.N. *Rigid-Chain Polymers*. N.Y.: Plenum, 1989.
5. Tsvetkov V.N., Andreeva L.N., Filippov A.P., Belyaeva E.V., Bilibin A.Yu., Stepanova A.R. // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. № 3. P. 319.
6. Tsvetkov V.N., Bushin S.V., Andreeva L.N., Smirnov K.P., Belyaeva E.V., Bilibin A.Yu., Stepanova A.R. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 1. P. 91.
7. Tsvetkov V.N., Bushin S.V., Andreeva L.N., Smirnov K.P., Belyaeva E.V., Astapenko E.P., Bilibin A.Yu., Tenkovtsev A.V., Stepanova A.R. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 8. P. 955.
8. Reck B., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 8. P. 291.
9. Tsvetkov V.N., Eskin V.E., Frenkel S.Ya. *Structure of Macromolecules in Solution*. National Lending Library for Science. Boston Spa, Yorkshire, England. 1971.
10. Archibald W.J. // J. Phys. Coll. Chem. 1947. V. 51. P. 1204.
11. Бушин С.В., Астапенко Э.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 129.
12. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
13. Norysuy T., Motowaka M., Fujita H. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 320.
14. Yamakawa H., Yoshizaki T. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 633.
15. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
16. Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
17. Цветков В.Н., Лезов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 7. С. 494.
18. Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Bushin S.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 3447.
19. Tsvetkov V.N., Lezov A.V., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 5. P. 575.
20. Tsvetkov V.N., Lezov A.V., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 10. P. 1103.

## Molecular Characteristics of Polymers with Mesogenic Groups in the Backbone and Side Chains in Dilute Solutions

V. N. Tsvetkov\*, S. V. Bushin\*, E. P. Astapenko\*, N. V. Tsvetkov\*, S. S. Skorokhodov\*, V. V. Zuev\*, R. Zentel\*\*, and H. Potsch\*\*

\*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

\*\*Institute of Organic Chemistry, Gutenberg University, D-6500 Mainz, Germany

**Abstract** – Dilute solutions of a polymer containing mesogenic groups in the backbone and side chains were studied by hydrodynamical, optical, and electrooptical methods. The dependences of the intrinsic viscosity and the coefficient of translational diffusion on the MM differ from the behavior observed in linear polymers, which is explained by the presence of long side branches in these molecules. The analysis of the viscosity and diffusivity within the framework of the model of wormlike chain leads to an abnormally large value (0.8) of the ratio of the chain diameter to the Kuhn segment. At the same time, the Kuhn segment is  $(14 - 17) \times 10^{-8}$  cm, which is typical of the flexible-chain polymers. The optical anisotropy per unit length of the polymer molecule ( $11.6 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>, as estimated from the flow birefringence data) is determined to a considerable extent by optical properties of the backbone. The positive Kerr constant of the polymer ( $4.6 \times 10^{-12}$  cm<sup>5</sup>/(g 300V)) contains a positive contribution of the side chains and a negative contribution of the backbone. The electrical birefringence in polymer solutions is related to local orientations of the chain fragments, which is due to high kinetic flexibility of the polymer chains.