

УДК 541.64:539.199

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ *пара*-АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ С ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЦЕПИ

© 1997 г. С. В. Буши, В. Н. Цветков, Э. П. Астапенко, Е. В. Беляева,  
С. С. Скороходов

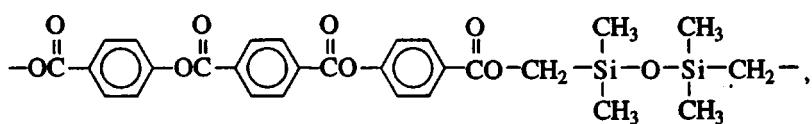
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 15.04.97 г.

Принята в печать 21.05.97 г.

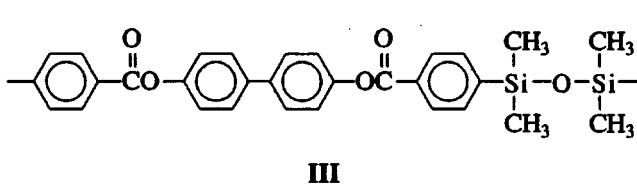
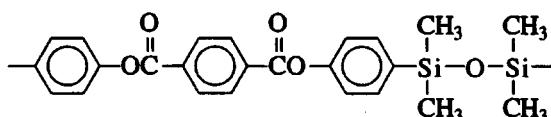
Методами гидродинамики изучены конформационные характеристики *пара*-ароматических полимеров с диметилсилоксановыми фрагментами в цепи. Обсуждается вопрос о различиях в мезогенности таких полимеров. Показано, что результат введения пары метиленовых групп в молекулярные цепи этих полимеров аналогичен эффекту четности, наблюдаемому в полимерном нематике при введении в гибкие фрагменты его молекул каждой новой четной метиленовой группы.

В работе [1] методами гидродинамики изучены конформационные характеристики полимера



в котором мезогенные эфирно-ароматические ядра разделены гибкими диметилсилоксановыми и метиленовыми фрагментами цепи. Исследованы также ориентационные упругие деформации нематических текстур в ЖК-расплавах этого полимера в магнитных [2] и электрических [3] полях.

В настоящей работе представлены результаты исследований гидродинамических и конформационных свойств двух полимеров [4], химическое строение которых сходно со структурой полимера I



В отличие от полимера I полимеры II и III не образуют термотропных жидкких кристаллов. Возможные причины этого будут обсуждены ниже.

Молекулярные массы  $M$  образцов полимеров II и III и их фракций определены из измерений характеристической вязкости  $[\eta]$  и коэффициентов поступательной диффузии  $D$  их растворов в тетрахлорэтане. При этом использована инвариантность гидродинамического параметра  $A_0 = (\eta_0 D)(M[\eta]/100)^{1/3}/T$  [5] ( $\eta_0$  – вязкость растворителя,  $T$  – температура), величина которого принималась равной  $3.2 \times 10^{-10}$  эрг/К. Полученные значения  $M$  не превосходят  $37.5 \times 10^3$ , что исключает возможность заметного влияния объемных эффектов на конформационные и гидродинамические свойства исследуемых молекул. В соответствии с этим конформационные характеристики молекулярных цепей анализируются на основе модели червеобразной цепи, не проявляющей эффектов исключенного объема [6].

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости величины  $M_L^{-1} (\eta_0 DM/RT)$  от  $(M/M_0)^{1/2} \equiv z^{1/2}$  для полимеров I, II и III. Величины  $M_L = M_0/\lambda$

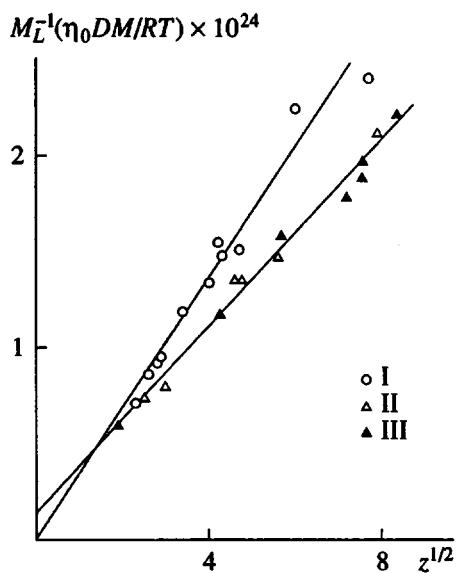


Рис. 1. Зависимость величины  $M_L^{-1}(\eta_0 DM/RT)$  от корня квадратного из степени полимеризации  $z^{1/2}$  для полимеров I–III.

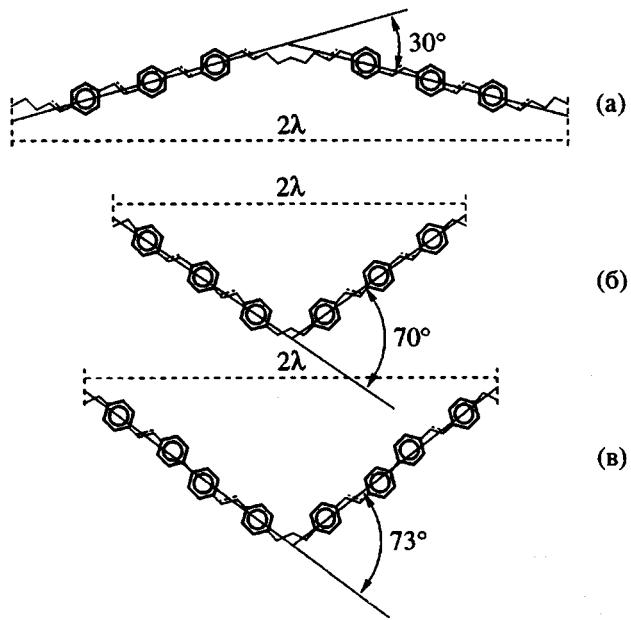


Рис. 2. Структура повторяющегося звена и основной цепи молекулы в ее вытянутой (*транс*-) конформации для полимеров I (а), II (б) и III (в).  $M_0 = 448.6$  (б) и  $524.7$  (в).

рассчитаны из структур вытянутых цепей этих полимеров (рис. 2) и соответственно равны  $19.4 \times 10^8$ ,  $22.4 \times 10^8$  и  $23.3 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$  ( $M_0$  и  $\lambda$  – ММ и длина повторяющегося звена вытянутой цепи). Экспериментальные точки на рис. 1 укладываются на прямые. Из наклонов прямых и отрезков,

емыми ими на оси ординат, в соответствии с уравнением [5, 6]

$$M_L^{-1}(\eta_0 DM/RT) = (PN_A)^{-1}S^{-1/2}(M/M_0)^{1/2} + \\ + (3\pi N_A)^{-1}B_2(d/A)$$

определенны число мономерных звеньев  $S$  в статистическом сегменте Куна  $S = A/\lambda$  ( $A$  – длина сегмента Куна) и гидродинамический поперечник  $d$  молекулярных цепей (таблица); величина  $P = 5.11$  – гидродинамическая постоянная теории [5, 6],  $B_2(d/A)$  – функция приведенной величины гидродинамического поперечника  $d/A$  [5, 6], величины  $N_A$  и  $R$  имеют обычный смысл.

Длина сегмента Куна  $A = 28 \times 10^{-8}$  см молекул полимера I практически совпадает с длиной повторяющегося звена цепи  $\lambda = 29 \times 10^{-8}$  см.

Обращает на себя внимание, что величины  $S$  для полимеров II и III совпадают; они составляют 1.8. Это обстоятельство непосредственно связано с тем, что структуры молекул II и III отличаются лишь заменой фениленового цикла в жестком фрагменте мономерных звеньев полимера II на более вытянутый бифениленовый в случае полимера III. Такая замена не привносит в молекулу полимера III каких-либо дополнительных элементов гибкости, поэтому величины  $S$  для полимеров II и III совпадают.

Равновесная жесткость молекулярных цепей полимеров II и III заметно превосходит жесткость цепи полимера I. Эта особенность может быть одной из причин, по которым полимеры II и III (в отличие от полимера I [2, 3]) не образуют термотропных мезофаз, поскольку повышенная жесткость цепи может затруднять образование дальнего осевого порядка в ориентациях ее мезогенных элементов.

Вместе с тем при обсуждении вопроса о различиях в мезогенности полимера I и полимеров II и III следует учесть также и различия в геометрии их вытянутых молекулярных цепей, т.е. цепей, которые находятся в конформации, наиболее благоприятной для образования нематической мезофазы полимера, мезогенного в основной цепи (рис. 2). Большое различие в валентных углах при атомах кислорода и кремния силоксановой группы  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  ( $130^\circ$  и  $110^\circ$  соответственно) приводит к тому, что в полимерах II и III угол между продольными осями соседних мезогенных участков цепи превосходит  $70^\circ$ , а углы, образуемые этими осями с направлением вытянутой цепи, оказываются большими, чем  $35^\circ$ . В таких условиях степень ориентационного порядка мезогенных групп снижается до значения, при котором существование нематической фазы в массе полимера практически невозможно.

Ситуация существенно меняется при введении в молекулярную цепь дополнительно двух

Конформационные и структурные характеристики молекул ароматических полиэфиров с диметилсилоксановыми фрагментами в цепи

Полимер	$\lambda \times 10^8$ , см	$A \times 10^8$ , см	$S$	$d \times 10^8$ , см
I	29	28	0.95	6
II	20	36	1.8	6
III	22.5	40.5	1.8	6

метиленовых групп, как это осуществлено в молекуле полимера I. В вытянутой молекулярной цепи этого полимера угол между соседними мезогенными группами не превышает  $30^\circ$ , а углы между мезогенными группами и направлением цепи близки к  $15^\circ$ – $17^\circ$ . В этих условиях степень ориентационного порядка мезогенных групп оказывается достаточной для образования устойчивой термотропной нематической фазы в массе полимера [2, 3].

Таким образом, результат введения двух метиленовых групп ( $\text{CH}_2$ ) в молекулярную цепь полимера I аналогичен эффекту четности, проявляющемуся в увеличении ориентационного порядка в полимерном нематике при введении в гибкие фрагменты его молекул каждой новой четной ме-

тиленовой группы. И в том, и в другом случае введение метиленовых групп уменьшает углы между продольными осями соседних мезогенных ядер цепи [7, 8].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бушин С.В., Андреева Л.Н., Астапенко Э.П., Смирнова Г.С., Скороходов С.С., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 2. С. 913.
2. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Смирнова Г.С., Скороходов С.С., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 104.
3. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N., Bilibin A.Yu., Skorokhodov S.S. // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. № 7. P. 1003.
4. Скороходов С.С., Асиновская Д.Н., Григорьев А.И., Волков А.Я., Лукасов С.В., Савенков А.Д., Жуков С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 237.
5. Tsvetkov V.N. Rigid-Chain Polymers. New York; London: Plenum Press, Consultants Bureau, 1989.
6. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
7. Цветков В.Н., Цветков Н.В., Зуев В.В., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1255.
8. Цветков Н.В., Зуев В.В., Диденко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1265.

## Hydrodynamic and Conformational Characteristics of *para*-Aromatic Polyesters with Dimethylsiloxane Fragments in the Backbone

S. V. Bushin, V. N. Tsvetkov, E. P. Astapenko, E. V. Belyaeva, and S. S. Skorokhodov

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

**Abstract**—Conformational characteristics of *para*-aromatic polyesters with dimethylsiloxane fragments in the backbone are studied by hydrodynamic methods. A difference in the mesogenic properties of these polymers is discussed. It is shown that the effect of introducing two methylene groups into molecular chains of these polymers is similar to the parity effect observed in a nematic liquid crystal polymer when each new even methylene group is introduced into flexible fragments of its molecules.