

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ *пара*-АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ С ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ¹

© 1997 г. С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Э. П. Астапенко,
Е. В. Беляева, Д. Н. Асиновская, С. С. Скороходов

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

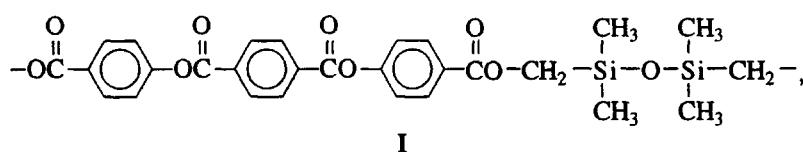
Поступила в редакцию 18.12.96 г.

Принята в печать 18.02.97 г.

Измерены коэффициенты поступательной диффузии, характеристические вязкости и двойное лучепреломление в потоке для фракций трех ароматических полизэфиров с диметилсилоксановыми фрагментами в основной цепи. Показано, что уменьшение длины гибкого участка молекул изученных ароматических полизэфиров приводит к некоторому увеличению длины сегмента Куна. Обсуждается вопрос о различиях в мезогенности исследованных полимеров. Определены значения оптической анизотропии их мономерных звеньев и единицы длины молекулярной цепи.

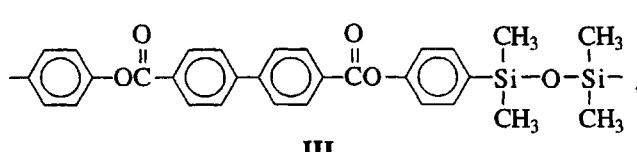
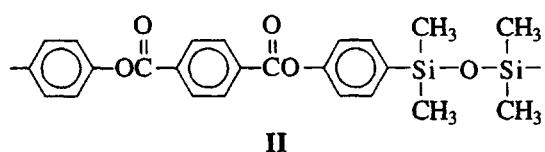
Свойства макромолекул ароматических полизифиров, содержащих мезогенные группы, исследованы в разбавленных растворах в ряде работ [1-5].

Так, методами молекулярной гидродинамики изучены конформационные характеристики [6] полимера



в котором жесткие мезогенные ядра разделены гибкими диметилсилоксановыми и метиленовыми участками. Для этого полимера также изучено поведение нематической фазы его ЖК-расплавов под воздействием внешних магнитных и электрических полей [7, 8].

В настоящей работе исследованы гидродинамические, оптические и конформационные свойства двух полимеров



химическое строение которых сходно со структурой полимера I. В отличие от полимера I полимеры II и III не образуют ЖК-расплавов. Исследования выполнены для нефракционированных образцов и фракций полимеров II и III.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров II и III описан в работе [9]. Образцы полимеров II (с характеристической вязкостью $[\eta] = 0.22 \text{ дL/g}$) и III ($[\eta] = 0.52 \text{ дL/g}$) были разделены на ряд фракций методом дробного осаждения (растворитель хлороформ, осадитель этанол).

Характеристическую вязкость $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D и ДЛП в потоке определяли в тетрахлорэтане (ТХЭ), который имеет плотность $\rho_0 = 1.578 \text{ г/см}^3$ и вязкость $\eta_0 = 1.456 \text{ сП}$ при 25°C . Характеристическую вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре со временем течения растворителя $\tau = 58.4 \text{ с}$ при 21°C по стандартной методике [10]. Величины констант Хаггингса k' для нефракционированных образцов и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33863а).

фракций полимеров II и III колеблются около среднего значения $k^t = 0.5$. Значения $[\eta]$ для всех исследованных фракций даны в табл. 1. Коэффициенты поступательной диффузии измеряли на поляризационном диффузометре [1, 10] при 25°C. Использовали стеклянную кювету длиной 3 см по ходу луча света. Дисперсию концентрационной границы σ^2 определяли из максимальной ординаты наблюдаемой интерференционной кривой и площади под ней. Зависимости σ^2 от времени диффузии t были линейными. Из наклона прямых рассчитывали коэффициенты диффузии D изу-

ченных полимеров по формуле $D = \sigma^2 / 2t$. Полученные величины D приведены в табл. 1. Из площадей, заключенных под интерференционными кривыми, определены величины инкремента показателя преломления dn/dc . Средние значения dn/dc составляют 0.075 и 0.097 см³/г соответственно для полимеров II и III в ТХЭ при 25°C.

ДЛП в потоке растворов фракций полимеров II и III измеряли на установке с визуальной регистрацией эффекта [10] в титановом динамооптиметре с внутренним ротором высотой 4 см и шириной зазора 0.035 см; использовали эллиптический компенсатор с разностью хода 0.038 длины волны зеленой ртутной линии. Эти измерения были дополнены измерениями оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ для нескольких фракций полимера I, для которого динамооптические данные отсутствуют.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамические свойства

Небольшие величины $[\eta]$ и повышенные значения D свидетельствуют о невысоких ММ исходных образцов и фракций полимеров II и III. Величины $[\eta]$ и D связаны соотношением $[\eta] = KD^{-1.13}$, где $K = 1.46 \times 10^{-6}$ и 1.77×10^{-6} для полимеров II и III. Показатель степени при коэффициенте диффузии в этом соотношении незначительно превосходит единицу. Последнее имеет место в том случае, когда в уравнениях Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = K_\eta M^a$ и $D = K_D M^{-b}$ показатели степени a и b мало отличаются от величины 0.5, характерной для низкомолекулярных гибкоцепных полимеров. На основании этого при определении ММ полимеров II и III по формуле $M = (A_0 T / \eta_0)^{3/2} D^{-3} [\eta]^{-1}$ использована средняя экспериментальная величина гидродинамического инварианта $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/град [1, гл. 3], характерная для гибкоцепных полимеров. Колебания в величинах M сглаживались методом минимизации среднеквадратичных отклонений $[\eta]$ и D . Значения последних после сглаживания удовлетворяют экспериментальным зависимостям $[\eta] = KD^{-1.13}$, указанным выше. Средние относительные отклонения

Таблица 1. Гидродинамические характеристики в тетрахлорэтане и ММ полимеров II и III

Фракция	$[\eta]$, см ³ /г	$D \times 10^7$, см ² /с	$M \times 10^{-3}$
Полимер II			
1	40	2.6	27.9
2	25	3.6	13.9
3	22	4.7	9.8
4	22	4.9	9.4
5	11	6.0	4.4
6	10	8.7	2.9
Полимер III			
1	69	2.1	37.5
2	59	2.3	30.2
3	56	2.2	30.2
4	52.5	2.3	27.4
5	44	3.3	16.9
6	30	4.4	9.4
7	12	11.0	1.9

сглаженных значений M в доверительном интервале 68% составляют 8.9% для полимера II и 9.3% для полимера III, в доверительном интервале 90% – соответственно 17.7 и 18.6%. Значения M для обоих полимеров приведены в табл. 1.

Зависимости $[\eta]$ и D от M в логарифмических координатах представляются прямыми линиями (рис. 1). В соответствии с этим уравнения Марка–Куна–Хаувинка для $[\eta]$ и D в изученной области M имеют постоянные коэффициенты и показатели степени

$$\begin{aligned} [\eta] &= 7.77 \times 10^{-2} M^{0.61} \quad (\text{см}^3/\text{г}) \\ D &= 5.40 \times 10^{-5} M^{-0.52} \quad (\text{см}^2/\text{с}) \end{aligned} \quad (1)$$

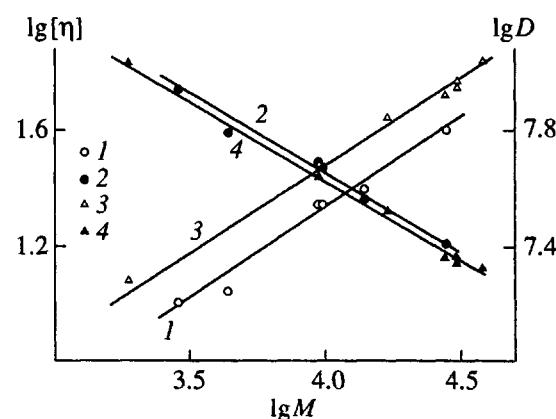


Рис. 1. Зависимости $\lg[\eta]$ (1, 3) и $\lg D$ (2, 4) от $\lg M$ для реакций полимеров II (1, 2) и III (3, 4) в ТХЭ.

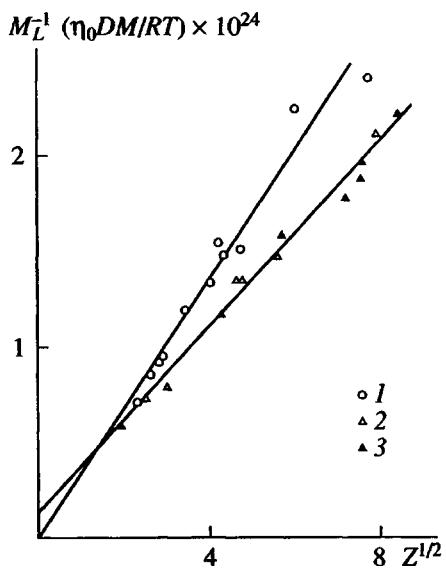


Рис. 2. Зависимость величины $M_L^{-1} (\eta_0 DM/RT)$ от корня квадратного из степени полимеризации $Z^{1/2} = (M/M_0)^{1/2}$ для полимеров I (1), II (2) и III (3) в ТХЭ.

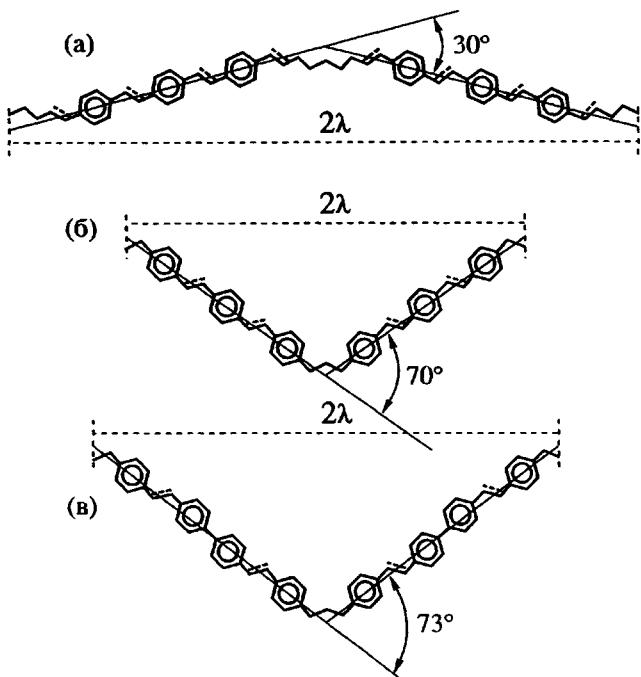


Рис. 3. Структура повторяющегося звена и основной цепи молекулы в ее вытянутой (*транс*-)конформации для полимеров I (а), II (б) ($M_0 = 448.6$, $\lambda = 20.0 \times 10^{-8}$ см) и III (в) ($M_0 = 524.7$, $\lambda = 20.5 \times 10^{-8}$ см).

для полимера II и

$$[\eta] = 0.108 M^{0.61} \text{ (см}^3/\text{г)} \quad (2)$$

$$D = 5.11 \times 10^{-5} M^{-0.52} \text{ (см}^2/\text{с)}$$

для полимера III. Показатели степени $a = 0.61$ и $b = 0.52$ в уравнениях (1) и (2), как уже отмечалось выше, незначительно отличаются от величины 0.5.

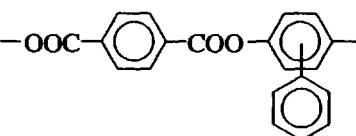
Исследованные нами полимеры характеризуются малыми величинами ММ, поэтому для получения конформационных характеристик молекулярных цепей анализ экспериментальных данных по $[\eta]$ и D выполнен с использованием теорий гидродинамических свойств червеобразных цепей, не проявляющих эффектов исключенного объема [11]. Для сравнения гидродинамических свойств на рис. 2 приведены зависимости величины $M_L^{-1} (\eta_0 DM/RT)$ от $(M/M_0)^{1/2} = Z^{1/2}$. Величины $M_L = M/L = M_0/\lambda$, где M_0 и λ – ММ и длина звена цепи, составляют 19.4×10^8 [6], 22.4×10^8 и 23.3×10^8 см $^{-1}$ для полимеров I, II и III соответственно. Для двух последних полимеров эти величины определены из структур их вытянутых цепей, представленных на рис. 3. Экспериментальные точки на рис. 2 для полимеров II и III укладываются на одну прямую. В соответствии с уравнением [11]

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

($P = 5.11$ – постоянная теории поступательного трения червеобразной цепи [11], $B_2(d/A)$ – табулированная функция отношения d/A (см. формулу 50 в работе [11], а также формулу 2.133 в книге [1]), N_A – число Авогадро) из наклона экспериментальной прямой для полимеров II и III найдено число мономерных звеньев в сегменте Куна их молекул $S = 1.8$. Из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, определен коэффициент $B_2(d/A) = 0.738$, из которого получена относительная величина гидродинамического поперечника $d/A = 0.16$. Равенство величин S для полимеров II и III означает, что отношение длин сегментов Куна A в полимерах равно отношению длин λ их мономерных звеньев. Следует учесть при этом, что структура молекул II и III отличается лишь заменой фенильного 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 элементов гибкости. В данном случае указанное выше совпадение отношения величин A с отношением величин λ для полимеров II и III является следствием идентичности механизмов гибкости их молекул. Соответствующие длины сегментов Куна ($A = S\lambda$) составляют 36×10^{-8} и 40.5×10^{-8} см для полимеров II и III. Величина гидродинамического диаметра d для обоих полимеров равна 6×10^{-8} см.

Гибкости молекул полимеров II и III можно сравнить с гибкостью молекул полимера I, ранее

Таблица 2. Конформационные и оптические характеристики полимеров I, II и III, полидиметилсилоксана [15] и фенилзамещенного *n*-АПЭ [2]

Полимер	$\lambda \times 10^8$, см	$A \times 10^8$, см	S	$\Delta n/\Delta t \times 10^{10}$, $\text{г}^{-1} \text{см} \text{с}^2$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см ³	$\Delta a \times 10^{25}$, см ³	$\beta_L \times 10^{17}$, см ²
I	29	28	0.95	11.8	139	146	5.0
II	20	36	1.8	22.0	259	144	7.2
III	22.5	40.5	1.8	30	353	196	8.7
$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$	3.1	16	5.0	0.5	4.7	1.0	0.3
	12.5	350	28	240	3000	107	8.6

исследованного в работе [6]. Гибкий участок молекулы полимера I в сравнении с гибкими участками молекул полимеров II и III характеризуется вдвое большим числом связей вращения (4 и 2 связи соответственно). Кроме того, жесткий фрагмент молекул полимера I содержит вдвое большее количество сложноэфирных групп в сравнении с жесткими фрагментами молекул полимеров II и III (4 и 2 сложноэфирные группы соответственно). Такое соотношение элементов гибкости, содержащихся в молекулах полимеров I, II и III хорошо согласуется с соответствующими значениями их величин: $S = 0.95$ в случае полимера I [6] и 1.8 в случае полимеров II и III.

Равновесная жесткость молекулярных цепей полимеров II и III (характеризуемая длинами сегментов Куна A в табл. 2) заметно превосходит жесткость цепи полимера I ($A = 28 \times 10^{-8}$ см). Из этого следует, что вращательная подвижность мезогенных звеньев в цепях полимера I менее заторможена, нежели в цепях полимеров II и III, что способствует образованию термотропной нематической фазы в массе полимера I [7, 8]; полимеры II и III, как уже отмечалось, не проявляют термотропного мезоморфизма.

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, находящихся в конформации наиболее благоприятной для образования нематической мезофазы полимера, мезогенного основной цепи. Эти конформации представлены на рис. 3. При их построении использованы литературные данные [12] по длине связей и валентным углам. Большое различие в валентных углах при атомах кислорода и кремния силоксановой группы $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ (130° и 110° соответственно) приводит к тому, что в полимерах II и III угол между продольными осями соседних мезогенных участков цепи превосходит 70° , а углы между этими осями и направлением вытянутой цепи превышают 35° . 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 метиленовых групп, как в молекуле полимера I. При такой структуре в вытянутой молекулярной цепи угол между ее соседними мезогенными группами не превышает 30° , а углы между мезогенными группами и направлением цепи близки к 15° – 17° . В этих условиях степень ориентационного порядка мезогенных групп оказывается достаточной для образования устойчивой термотропной нематической фазы в массе полимера.

Таким образом, результат введения двух метиленовых групп 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 метиленовой группы. В обоих случаях введение метиленовых групп уменьшает углы между продольными осями соседних мезогенных ядер цепи [13, 14].

Двойное лучепреломление в потоке

Для всех исследованных растворов наблюдаемое двойное лучепреломление Δn положительно по знаку и пропорционально напряжению сдвига $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$ (η и η_0 – вязкости растворов и растворителя соответственно, g – градиент скорости потока). В пределах погрешности величины оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ для каждой из исследованных фракций остаются неизменными при изменении концентрации полимера c (рис. 4). Отсутствие концентрационной зависимости свидетельствует о том, что вклад эффекта макроформы [10] соизмерим с погрешностью измерений, несмотря на достаточно большое значение инкремента показателя преломления для исследованных систем. Это объясняется тем, что эффект макроформы пропорционален ММ полимера [10],

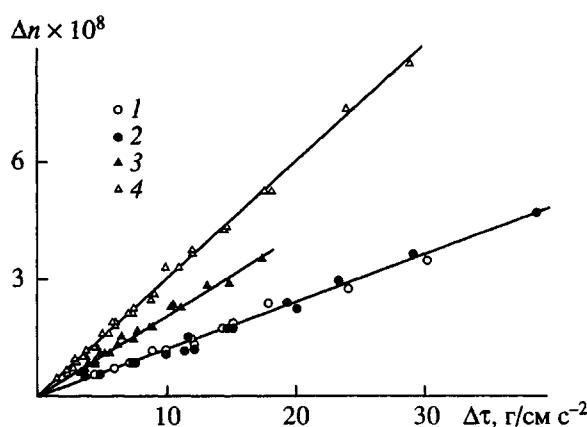


Рис. 4. Зависимость ДЛП в потоке Δn от напряжения сдвига $\Delta \tau = g\eta_0(\eta_r - 1)$. 1 – полимер I, фракция 1, $c = 1.60–0.84$ г/дл; 2 – полимер I, фракция 2, $c = 2.70–1.50$ г/дл; 3 – полимер II, фракция 2, $c = 1.00–0.68$ г/дл; 4 – полимер III, фракция 6, $c = 2.30–0.50$ г/дл. Растворитель ТХЭ. ММ фракций приведены в табл. 1.

а исследованные нами фракции, как уже отмечалось выше, характеризуются весьма умеренными ММ (табл. 1). Например, для наиболее высокомолекулярной фракции полимера II ($M = 30.2 \times 10^3$) эффект макроформы составляет не более 6% от наблюдаемого эффекта.

Величины оптического коэффициента сдвига (табл. 1) для каждого из исследованных полимеров практически не изменяются при изменении ММ, что соответствует свойствам гауссовых клубков.

Для количественной оценки разности поляризуемостей статистического сегмента исследованных полимеров следует воспользоваться соотношением Куна [10], которое справедливо для полимерных цепей в гауссовой области

$$\Delta n/\Delta \tau = [4\pi(n^2 + 2)^2/45kTn](\alpha_1 - \alpha_2), \quad (4)$$

где n – показатель преломления растворителя, k – постоянная Больцмана, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – разность поляризуемостей статистического сегмента Куна. Значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$, вычисленные по уравнению (4), приведены в табл. 2.

Величины разности поляризуемостей мономерного звена $a_{||} - a_{\perp} = \Delta a = (\alpha_1 - \alpha_2)/S$ и анизотропии единицы длины цепи $\beta_L = (\alpha_1 - \alpha_2)/A$ для исследованных полимеров вычислены с использованием соответственно значений S и A , которые получены из гидродинамических исследований. В этой же таблице для сравнения приведены оптические характеристики исследованных ранее полидиметилсилоксана [15] и *пара*-ароматического полиэфира, не содержащего в цепи гибких фрагментов [2].

Как и следовало ожидать, оптическая анизотропия мономерного звена для исследованных полимеров определяется лишь жесткими фенилсодержащими фрагментами, поскольку вклад диметилсилоксанового участка в оптическую анизотропию мономерного звена соизмерим с погрешностью эксперимента. Для полимеров I и II, содержащих равное число фенильных циклов, значения Δa получаются практически совпадающими, а для полимера III, содержащего на один фенильный цикл больше, эта величина на 35% выше. Величины β_L для полимеров II и III практически не отличаются от значения β_L для *пара*-ароматического полиэфира, не содержащего в цепи гибких и слабо анизотропных фрагментов (последняя строка табл. 2). Это можно объяснить тем, что величина β_L для последнего полимера несколько понижена вследствие наличия в его цепи бокового фенильного заместителя [16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsvetkov V.N. Rigid-Chain Polymers. New York; London: Plenum. Consultants Bureau, 1989.
2. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Бушин С.В., Беляева Е.В., Черкасов В.А., Машошин А.И., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 713.
3. Бушин С.В., Смирнов К.П., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Скороходов С.С., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1082.
4. 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. 995.
5. Бушин С.В., Цветков Н.В., Астапенко Э.П., Цветков В.Н., Беляева Е.В., Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1308.
6. Бушин С.В., Андреева Л.Н., Астапенко Э.П., Смирнова Г.С., Скороходов С.С., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 12. С. 913.
7. 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.
8. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N., Bilibin A.Yu., Skorokhodov S.S. // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. № 7. P. 1003.
9. 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.
10. Tsvetkov V.N., Eskin V.E., Frenkek S.Ya. Structure of Macromolecules in Solution. National Lending Library for Science. Boston Spa: Yorkshire, England, 1971.

11. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. Гл. 2. С. 95.
13. Цветков В.Н., Цветков Н.В., Зуев В.В., Диценко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1255.
14. Цветков Н.В., Зуев В.В., Диценко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1265.
15. Цветков В.Н., Фрисман Э.В., Бойцова Н.Н. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 7. С. 1001.
16. 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.

Hydrodynamic, Dynamooptical, and Conformational Properties of *para*-Aromatic Polyesters with Dimethylsiloxane Links in Backbone Chain

**S. V. Bushin, V. N. Tsvetkov, L. N. Andreeva, E. P. Astapenko,
E. V. Belyaeva, D. N. Asinovskaya, and S. S. Skorokhodov**

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

The coefficients of translational diffusion, intrinsic viscosities, and flow birefringence are investigated for the fractions of three aromatic polyesters with dimethylsiloxane links in backbone chains. It was found that the Kuhn segment experiences certain increase with decreasing length of flexible link in the chains of the polyesters. Differences in the mesogenic properties of the polymers studied are discussed. The optical anisotropy of the monomeric units and anisotropy per unit length of the molecular chain are measured.