

УДК 541.64:532.5:539.199

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ *пара*-АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА С ГИБКИМИ ОКСИЭТИЛЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЦЕПИ<sup>1</sup>

© 1998 г. С. В. Бушин, Э. П. Астапенко, Е. В. Беляева, В. Н. Цветков,  
Ж. В. Соловьева, А. Ю. Билибин

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

Поступила в редакцию 23.03.98 г.  
Принята в печать 20.04.98 г.

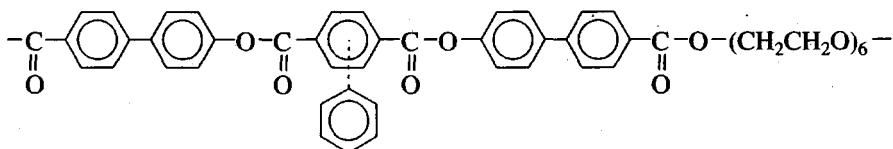
Определены характеристические вязкости, коэффициенты поступательной диффузии и флотации в разбавленных растворах для фракций ( $M = (5.3-36) \times 10^3$ ) ароматического полиэфира с оксиэтиленовыми фрагментами в цепи. Гидродинамическое поведение молекул полимера описывается моделью непротекаемой червеобразной цепи. Длина сегмента Куна составляет  $26 \times 10^{-8}$  см. Обсуждается вклад жестких и гибких участков полимерной цепи в ее суммарную гибкость.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования молекулярных характеристик ароматических полиэфиров (АПЭ) с мезогенными фрагментами в основной цепи, в которых варьировались строение и длина как жестких эфир-

ноароматических, так и разделяющих их гибких участков, проводили ранее в ряде работ [1–6].

В настоящей работе методами молекулярной гидродинамики изучены конформационные свойства АПЭ



с жесткими мезогенными фрагментами, разделенными гибкими оксиэтиленовыми участками повышенной длины. Синтез полимера описан в работе [7].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный образец с характеристической вязкостью  $[\eta] = 0.40$  дL/g (21°C, диоксан) фракционировали дробным осаждением из раствора в диок-

сане на пять фракций. В качестве осадителя использовали этиловый спирт.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  и коэффициенты диффузии  $D$  измеряли в диоксане при 21°C ( $\rho_0 = 1.034$  г/см<sup>3</sup>,  $\eta_0 = 1.28 \times 10^{-2}$  П) и 24°C ( $\rho_0 = 1.027$  г/см<sup>3</sup>,  $\eta_0 = 1.20 \times 10^{-2}$  П) соответственно.

Характеристическую вязкость определяли стандартным методом в вискозиметре Оствальда (время течения диоксана 65.6 с при 21°C). Константы Хаггинса  $k'$  для всех фракций близки по величине. Среднее значение  $k' = 0.53$  незначительно отличается от величины 0.5, характерной

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33863, 96-15-97335) и Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект 326.38).

Гидродинамические характеристики и ММ фракций ароматического полизэфира с оксистиленовыми фрагментами в цепи

Фракция	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г	$D \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$(-s) \times 10^{13}$ , с	$M_{s,D} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$ , эр/К
1	21	7	0.4	5.3	2.8
2	35	5.5	0.6	10.1	3.3
3	—	4.5	0.5	10.8	—
4	48	3.9	0.7	15.7	3.0
5*	40	3.8	0.9	20.2	3.0
6	59.5	2.7	1.1	36.0	2.9

\* Нефракционированный образец.

для полимерных растворов в отсутствие объемных эффектов. Значения  $[\eta]$  представлены в таблице.

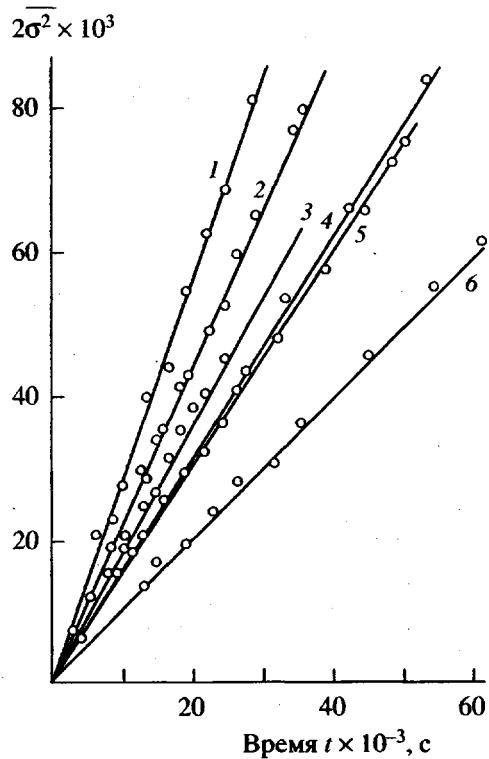


Рис. 1. Зависимость величин дисперсии  $\sigma^2$  концентрационной границы от времени диффузии  $t$  в диоксане (24°C). Номера прямых соответствуют номерам фракций в таблице.

Измерения  $D$  выполняли на поляризационном диффузометре [1] в стеклянной кювете длиной 3 см по ходу луча света. Продолжительность опытов составляла 12–15 ч. Диффузионные интерферограммы обрабатывали методом максимальных ординат и площадей. Зависимости величин дисперсии концентрационной границы  $\sigma^2$  от времени  $t$  представлены на рис. 1. Коэффициенты диффузии рассчитывали из наклонов экспериментальных прямых в соответствии с формулой  $\sigma^2 = 2Dt$ . Величины  $D$  приведены в таблице.

Среднее значение инкремента показателя преломления  $(\Delta n/\Delta c)_\text{ср}$  полимера в диоксане (24°C), измеренного по площадям под диффузионными кривыми, равно 0.14.

Коэффициенты флотации  $(-s)$  исходного образца и фракций полимера в хлороформе измеряли при 24°C ( $\eta_0 = 0.54 \times 10^{-2}$  П,  $\rho_0 = 1.48$  г/см<sup>3</sup>). Хлороформ использовали в качестве растворителя для проведения измерений на аналитической ультрацентрифуге фирмы МОМ (Венгрия, модель 3170/B) в связи с малой величиной  $\eta_0$  при достаточной величине  $1 - \bar{v} \rho = -0.133$  (найдена из пикнометрических измерений в хлороформе при 24°C). Измерения выполнены в двухсекторной кювете, позволяющей производить наслаждение в области дна кюветы. Применили поляризационно-интерферометрическую приставку [1]. На рис. 2 отложены зависимости  $\ln x$  ( $x$  – координата максимума кривой градиента концентрации вблизи границы) от времени опыта  $t$ . Коэффициенты флотации рассчитывали из наклонов экспериментальных прямых по формуле  $(-s) = -\omega^2 d \ln(x/dt)$ , угловая скорость вращения ротора  $\omega = 4.18 \times 10^2$  рад/с. Значения коэффициентов флотации  $(-s)$  представлены в таблице.

ММ исходного образца и фракций полимера определены методом Сvedberga из измерений  $D$  и  $(-s)$ . Расчет выполняли по формуле  $M_{s,D} = N_A [s]/[D]$ , где  $[s] = \eta_0 s/(1 - \bar{v} \rho)$ ,  $[D] = \eta_0 D/kT$ . Полученные значения  $M_{s,D}$  приведены в таблице. Здесь же даны экспериментальные значения гидродинамического инварианта  $A_0 = k[D](M[\eta]/100)^{1/3}$  ( $k$  – постоянная Больцмана). Среднее значение величины  $A_0 = 3.0 \times 10^{-10}$  эрг/К типично для гибкоцепных полимеров [1].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости  $[\eta]$ ,  $D$  и  $(-s)$  от  $M$  в хлороформе в интервале  $M = (5.3-36) \times 10^3$  приведены на рис. 3 в логарифмических координатах. Зависимости аппроксимированы прямыми линиями, для которых найдены уравнения Марка-Куна-Хаувинка

$$\begin{aligned} [\eta] &= 3.52 \times 10^{-3} M_{sD}^{0.49 \pm 0.01} \text{ (дл/г)} \\ D &= 4.78 \times 10^{-5} M_{sD}^{-0.49 \pm 0.01} \text{ (см}^2/\text{с}) \\ (-s) &= 5.74 \times 10^{-16} M_{sD}^{0.50 \pm 0.01} \text{ (с)} \end{aligned} \quad (1)$$

Показатели степени уравнений не отличимы в пределах погрешности выполненных измерений от 0.5. В связи с этим гидродинамическое поведение молекул исследуемого полимера может быть описано моделью непротекаемого гауссова клубка без объемных эффектов.

По величинам предэкспоненциальных множителей

$$\begin{aligned} K_\eta &= \Phi(A/M_L)^{3/2} \\ K_D &= (RT/P\eta_0 N_A)(M_L/A)^{1/2} \\ K_s &= [(1 - \bar{v}\rho)/P\eta_0 N_A](M_L/A)^{1/2} \end{aligned} \quad (2)$$

может быть рассчитана длина сегмента Куна  $A$  молекул исследуемого полимера. В приведенных формулах постоянная Флори  $\Phi = 2.86 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>, постоянная теории поступательного трения  $P = 5.11$ , величины  $R$  и  $T$  ( $T = 297$  К) имеют обычный смысл. При расчете  $M_L = M_0/\lambda$  величина  $\lambda = 47.6 \times 10^{-8}$  см (длина мономерного звена, взятая вдоль направления молекулярной цепи) определена по длине связей и валентным углам молекулярной цепи [8] в предположении наибольшей вытянутости последней (рис. 4, структура I);  $M_0$  – ММ мономерного звена, равная 881. На основании этого значение  $M_L = 18.5 \times 10^8$  см.

Длина сегментов Куна  $A_s = A_D = 31 \times 10^{-8}$  см по данным седиментации и диффузии и  $A_\eta = 21 \times 10^{-8}$  см по данным вискозиметрии. Различие между величинами  $A_s = A_D$  и  $A_\eta$  соответствует несовпадению среднего экспериментального значения гидродинамической постоянной  $A_0 = 3.0 \times 10^{-10}$  эрг/К и ее предельного теоретического значения  $A_0 = 3.7 \times 10^{-10}$  эрг/К согласно формуле

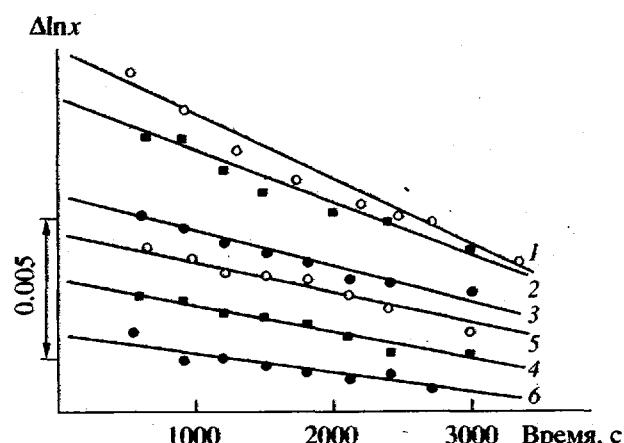


Рис. 2. Зависимость  $\Delta \ln x$  ( $x$  – координата максимума флотирующей границы) от времени флотации  $t$  в хлороформе ( $24^\circ\text{C}$ ). Номера прямых соответствуют номерам фракций в таблице.

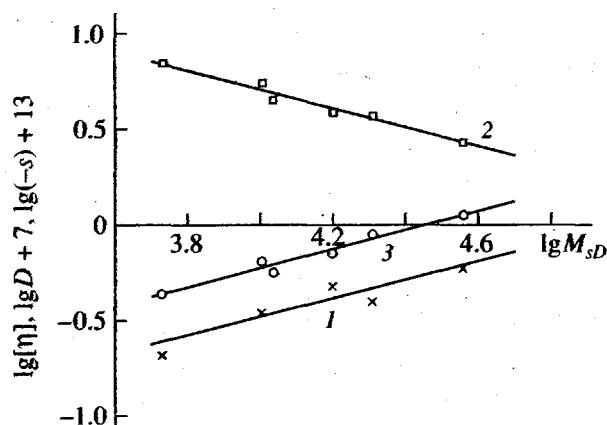


Рис. 3. Зависимости  $\lg[\eta]$  (1),  $\lg D + 7$  (2) и  $\lg(-s) + 13$  (3) от  $\lg M_{sD}$  для растворов фракций АПЭ с оксиэтиленовыми фрагментами в цепи.

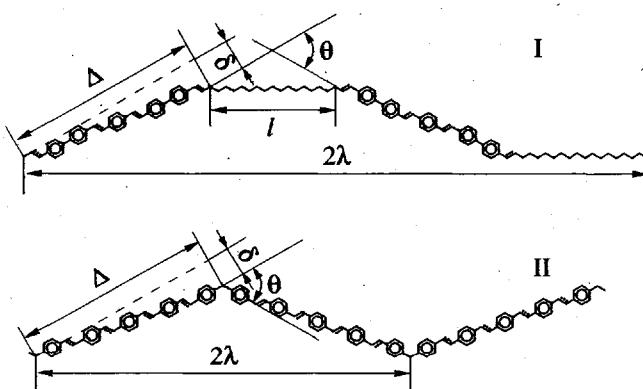


Рис. 4. Вытянутые конформации молекул исследуемого полимера I и полимера II, изученного в работе [3].

$(A_D = A_s)/A_\eta = (3.7 \times 10^{-10} \text{ эрг К}/3.0 \times 10^{-10} \text{ эрг/К})^2$  [1]. Средняя по совокупности измерений  $[\eta]$ ,  $D$ ,  $(-s)$  длина сегмента Куна  $A = 26 \times 10^{-8}$  см.

Конформационные свойства молекул исследуемого полимера определяются чередованием гибких и жестких групп связей, входящих в их состав. Вклад различных групп связей в гибкость молекулярной цепи может быть учтен на основе принципа аддитивности [1, 9].

В соответствии с этим на рис. 4 конформация повторяющегося звена вытянутой молекулярной цепи изучаемого полимера I сопоставлена с конформацией повторяющегося звена вытянутой молекулярной цепи полизэфира II, исследованного ранее [3]. Полимер II, как и полимер I, содержит в составе жестких *пара*-ароматических фрагментов пять ароматических циклов, разделенных четырьмя сложноэфирными группами. Поэтому длина  $\Delta$  жестких фрагментов в направлении *пара*-ароматических осей для обоих полимеров равна ( $\Delta = 30.8 \times 10^{-8}$  см), так же как и смещение  $\delta$  *пара*-ароматических осей в направлении, перпендикулярном к этим осям ( $\delta = 4.85 \times 10^{-8}$  см). Ориентации (относительно направления вытянутой цепи) *пара*-ароматических осей молекул полимера II, обеспечивающие углеродными атомами, связывающими жесткие фрагменты ( $\theta = 70.5^\circ$ ), практически совпадают с ориентациями *пара*-ароматических осей в случае полимера I.

Переход от полимера II к полимеру I сопровождается включением в состав молекул дополнительно гибких фрагментов оксиэтиленовой цепи длиной  $l = 19.4 \times 10^{-8}$  см, связывающих жесткие участки полимерной цепи. Следовательно, на долю последних по отношению к общей длине цепи приходится часть  $x = (\Delta \cos \theta / 2 + \delta \sin \theta / 2) / \lambda$ , равная 0.60.

Уравнение баланса гибкостей для молекулярной цепи исследуемого полимера с учетом сказанного выше записывается следующим образом:

$$A_I^{-1} = x A_{II}^{-1} + (1 - x) A_{\text{поэ}}^{-1}, \quad (3)$$

где  $A_I$  – длина сегмента Куна молекул исследуемого полимера ( $A_I = 26 \times 10^{-8}$  см),  $A_{II}$  – длина сегмента Куна молекул полимера II ( $A_{II} = 80 \times 10^{-8}$  см

[3]). Решение уравнения (3) относительно длины сегмента Куна полиоксиэтиленовой цепи  $A_{\text{поэ}}$  (фрагменты которой занимают долю  $1 - x = 0.40$  по отношению к длине цепи) приводит к значению  $A_{\text{поэ}} = 13 \times 10^{-8}$  см. Эта величина близка к длине сегмента Куна, оцениваемой согласно работе [10] для свободной оксиэтиленовой цепи ( $A = (10 \pm 5) \times 10^{-8}$  см).

Полученный результат можно рассматривать как хорошее подтверждение справедливости принципа аддитивности гибкостей [9], сформулированного около 20 лет назад и неоднократно применявшегося при конформационном анализе различных полимеров [1].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
2. Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Цветков В.Н., Билибин А.Ю., Скорогодов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 74.
3. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Бушин С.В., Машошин А.И., Черкасов В.А., Билибин А.Ю., Скорогодов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1977.
4. Бушин С.В., Андреева Л.Н., Астапенко Э.П., Смирнова Г.С., Скорогодов С.С., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 12. С. 913.
5. Цветков В.Н., Бушин С.В., Андреева Л.Н., Смирнов К.П., Беляева Е.В., Астапенко Э.П., Билибин А.Ю., Теньковцев А.В., Степанова А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 125.
6. Бушин С.В., Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Асиновская Д.Н., Скорогодов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1376.
7. Билибин А.Ю., Степанова А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2218.
8. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. Гл. 5.
9. Цветков В.Н., Погодина Н.В., Старченко Л.В., Маличенко Б.Ф., Цыпина О.Н., Куличихина Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2681.
10. Кленин С.И., Мигдал В.Л., Бушин С.В., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 5. С. 882.

**Hydrodynamic and Conformational Properties  
of *para*-Aromatic Polyester Molecules  
with Flexible Oxyethylene Fragments in the Backbone**

S. V. Bushin, E. P. Astapenko, E. V. Belyaeva, V. N. Tsvetkov,  
Zh. V. Solov'eva, and A. Yu. Bilibin

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

**Abstract**—The intrinsic viscosities, translational diffusion coefficients, and flotation coefficients are determined in dilute solutions for various fractions ( $M = (5.3-36) \times 10^3$ ) of an aromatic polyester with oxyethylene fragments in the backbone. Hydrodynamic behavior of the polymer molecules is described by a model of unpenetrable wormlike chain. The Kuhn segment length is  $26 \times 10^{-8}$  cm. The contribution of the rigid and flexible backbone fragments to the overall flexibility of the polymer chain is discussed.