

УДК 541.64:539.199

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА, СОДЕРЖАЩЕГО 4,3'- И 3,4'-БИФЕНИЛЕНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ¹

© 1999 г. С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Э. П. Астапенко, Е. В. Беляева,
М. А. Безрукова, Н. В. Гирбасова

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

Поступила в редакцию 29.04.98 г.

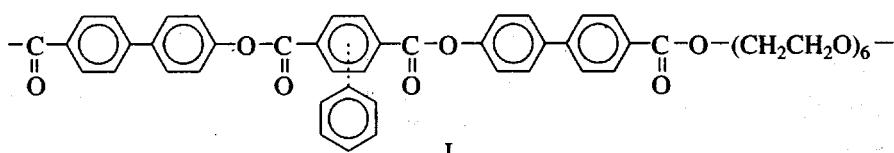
Принята в печать 03.08.98 г.

Определены характеристические вязкости, коэффициенты седиментации и поступательной диффузии в разбавленных растворах (диоксан) фракций ароматического полиэфира, содержащего 4,3'- и 3,4'-бифениленовые фрагменты в цепи. Интервал ММ фракций охватывает значения $(2.3-50) \times 10^3$. Гидродинамическое поведение молекул описывается моделью непротекаемой червеобразной цепи, не проявляющей эффектов исключенного объема. Длина сегмента Куна равна 18 Å. Конформационные свойства молекул исследуемого полимера сопоставляются со свойствами молекул изученного ранее полимера сходной структуры.

ВВЕДЕНИЕ

В недавно опубликованной работе [1] были исследованы гидродинамические и конформацион-

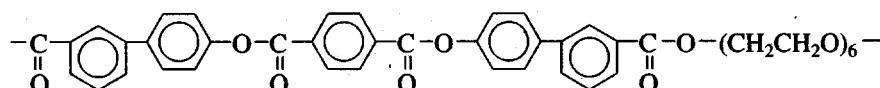
ные свойства молекул в разбавленных растворах термотропного *пара*-ароматического полиэфира, содержащего 4,4'-бифениленовые группы в мезогенных фрагментах цепи



I

В настоящей работе аналогичные исследования проводятся с ароматическим полиэфиром,

структурой которого отличается от структуры полимера I



II

Работа проводится с целью установить, как изменяются гидродинамические и конформационные характеристики макромолекул при замене 4,4'-бифениленовых групп цепи на 4,3'- и 3,4'-бифениленовые группы.

Синтез полимера описан в работе [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный образец с характеристической вязкостью $[\eta] = 32.8 \text{ см}^3/\text{г}$ (21°C , диоксан) расфракционировали на пять фракций осаждением из раствора в диоксане. В качестве осадителя использовали этиловый спирт.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в диоксане при 21°C ($\rho_0 = 1.034 \text{ г}/\text{см}^3$, $\eta_0 = 1.28 \times 10^{-2} \Pi$), коэффициенты поступательной диффузии D и седиментации s полученных фракций –

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03033863, 96-15-97335) и Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект 326.38).

Гидродинамические характеристики и ММ фракции ароматического полиэфира, содержащего 4,3'- и 3,4'-биフェнольные фрагменты в цепи

| Фракции, № | $[\eta]$, см ³ /г | $D \times 10^7$, см ² /с | $s \times 10^{13}$, с | $M_{sD} \times 10^{-3}$ | $A_0 \times 10^{10}$, эрг/К |
|------------|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------------|
| 1 | 14.5 | 14.0 | 0.2 | 2.3 | 3.8 |
| 2 | 24.2 | 5.6 | 0.4 | 10 | 3.0 |
| 3 | 28.3 | 5.3 | 0.5 | 14 | 3.3 |
| 4 | 40.0 | 2.8 | 0.6 | 33 | 2.9 |
| 5 | 56.0 | 2.5 | 0.9 | 50 | 3.0 |

при 24°C ($\rho_0 = 1.027$ г/см³, $\eta_0 = 1.20 \times 10^{-2}$ П). Характеристическую вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда (время истечения диоксана 65.6 с при 21°C). Величины констант Хаггинса фракций колеблются около среднего значения 0.5, характерного для полимерных растворов в отсутствие объемных эффектов. Значения $[\eta]$ представлены в таблице.

Коэффициенты седиментации измеряли на аналитической ультрацентрифуге фирмы МОМ (Венгрия), модель 3170/В, оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [3]. Угловая скорость вращения ротора $\omega = 418.9$ рад/с (4×10^4 об/мин). Концентрации растворов не превосходили 2 мг/см³. Использовали двухсекторную кювету, служащую для образования начальной границы раствор–растворитель методом наслаждания. Длительность опытов составляла от 90 до 120 мин в зависимости от скорости осаждения

фракции и размывания седиментирующей границы. Фактор плавучести полимера ($1 - \bar{v} \rho_0$) = 0.173, найденный из пикнометрических измерений в диоксане (24°C), имел величину, достаточную для выполнения надежных измерений седиментации; значение парциального удельного объема полимера 0.800 см³/г. Экспериментальные зависимости $\ln(x)$ (x – координата максимума кривой градиента концентрации в области границы) от времени опыта t приведены на рис. 1. Коэффициенты седиментации рассчитывали из наклонов экспериментальных прямых по формуле $s = \omega^2 d\ln(x)/dt$. Значения s представлены в таблице.

Коэффициенты диффузии D фракций определяли на поляризационном диффузометре [3] в стеклянной кювете длиной 3 см по ходу луча света. Концентрации растворов не превосходили 1 мг/см³. Продолжительность опытов составляла 12–15 ч. Из измерений максимальных ординат интерференционных кривых и площадей под ними найдены величины дисперсии концентрационной границы σ^2 в различные моменты времени t . Экспериментальные зависимости σ^2 от t имели вид прямых, проходящих через начало координат (рис. 2). Коэффициенты диффузии D рассчитывали из наклона прямых по формуле $\sigma^2 = 2Dt$. Найденные значения D приведены в таблице.

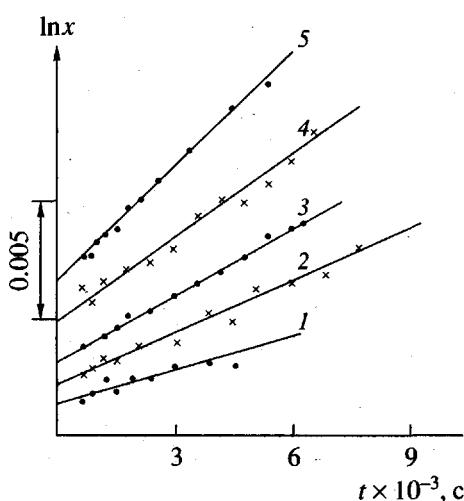


Рис. 1. Зависимости $\Delta \ln(x)$ (x – координата максимума седиментирующей границы) от времени седиментации t в диоксане (24°C). Цифры у прямых соответствуют номерам фракций в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ММ фракций полимера определены из измерений s и D по формуле Сведберга $M_{sD} = (s/D)RT(1 - \bar{v} \rho)$ и приведены в таблице. Величина гидродинамической постоянной $A_0 = \eta_0 D (M_{sD} [\eta]/100)^{1/3}/T$ (T – абсолютная температура), полученная путем усреднения значений для фракций (таблица); $(A_0)_{cp} = (3.2 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ эрг/К совпадает со средней экспериментальной величиной для гибкоцепных полимеров [4].

Зависимости $[\eta]$, D и s исследуемого полимера от M_{sD} представлены в логарифмических коорди-

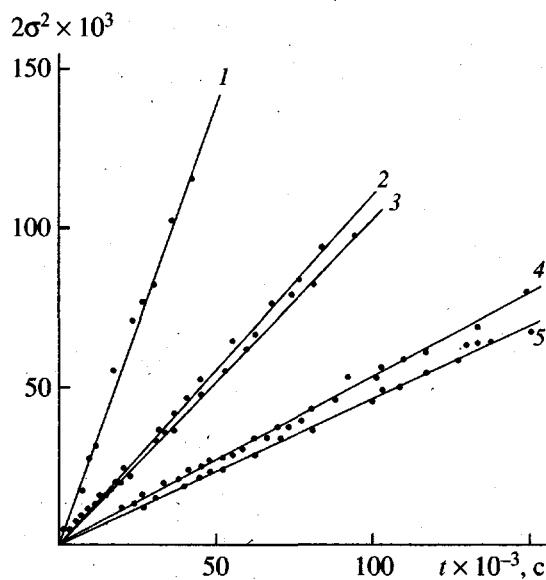


Рис. 2. Зависимости величин дисперсии σ^2 концентрационной границы от времени диффузии t в диоксане (24°C). Цифры у прямых соответствуют номерам фракций в таблице.

натах на рис. 3. Зависимости аппроксимированы прямыми, для которых найдены константы уравнения Марка–Куна–Хаувинка

$$\begin{aligned} [\eta] &= K_\eta M^{0.5} = 0.264 M_{sD}^{0.5} (\text{см}^3/\text{г}) \\ D &= K_D M^{-0.5} = 5.73 \times 10^{-5} M_{sD}^{-0.5} (\text{см}^2/\text{с}) \quad (1) \\ s &= K_s M^{0.5} = 4.13 \times 10^{-16} M_{sD}^{0.5} (\text{с}) \end{aligned}$$

Показатели степени во всех уравнениях равны 0.5. Гидродинамическое поведение молекул исследуемого полимера описывается на основании

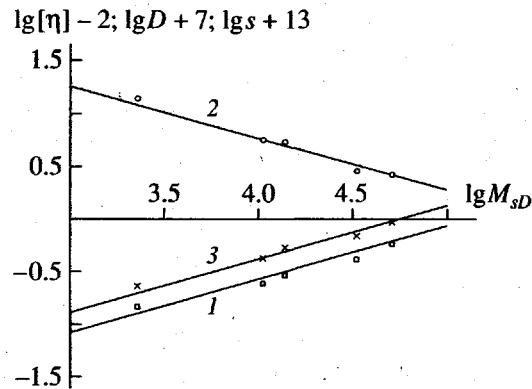


Рис. 3. Зависимости $\lg[\eta] - 2$ (1), $\lg D + 7$ (2) и $\lg s + 13$ (3) от $\lg(M_{sD})$ для растворов фракций полимера II в диоксане (24°C).

этого моделью непротекаемого гауссова клубка, не проявляющего эффектов исключенного объема.

Гидродинамические характеристики исследуемого полимера II сравниваются с такими же характеристиками полимера I, изученного в работе [1] и отличающимся характером включения бифениленовых групп в эфирно-ароматические фрагменты молекул. С этой целью на рис. 4 приведены зависимости $[\eta]M_L$, $[s]/M_L$, $[D]^{-1}$ от $L^{0.5}$ для полимеров I и II, где $[s] = \eta_0 s / (1 - \bar{v} \rho_0)$, $[D] = \eta_0 D / kT$, $L = M/M_L$, $M_L = M_0/\lambda$ (M_0 — ММ мономерного звена, λ — его длина вдоль направления вытянутой цепи молекулы), k — постоянная Больцмана.

Используемая выше величина λ полимера II найдена из структуры его мономерного звена в конформации наибольшей вытянутости (рис. 5), $\lambda = 50.7 \times 10^{-8}$ см ($M_L = 15.9 \times 10^8$ см⁻¹). Это значение превосходит величину λ полимера I ($\lambda = 47.6 \times 10^{-8}$ см, $M_L = 18.5 \times 10^8$ см⁻¹ [1]). Последнее связано с различными значениями угла α наклона жестких фрагментов полимеров I и II относительно направления вытянутой цепи ($\alpha_{II} = 25^\circ$ для исследуемого полимера II и $\alpha_I = 35^\circ$ в случае полимера I) (рис. 5). Сумма $\alpha_I + \alpha_{II}$ составляет угол поворота жесткого фрагмента на 60° , происходящего при изменении *пара*-присоединения бифениленовых групп полимера I на их *мета*-*пара*-присоединение (полимер II).

На рис. 4 экспериментальные зависимости аппроксимированы прямыми, проходящими через начало координат. Величины $[\eta]M_L$ и $[D]^{-1}$ для полимера II меньше, чем для полимера I, а величины $[s]/M_L$ соответственно больше. Такое соотношение между величинами гидродинамических характеристик можно связать (учитывая значения

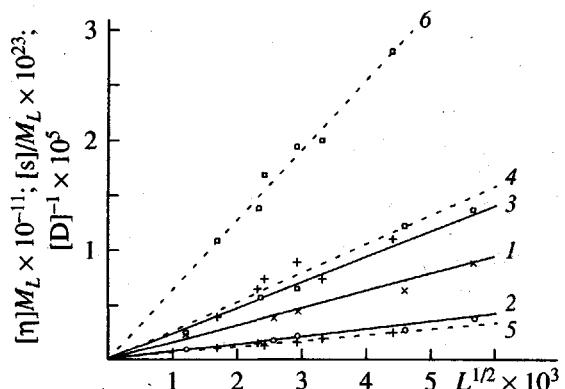


Рис. 4. Зависимости $[\eta]M_L$ (1, 4), $[s]/M_L$ (2, 5) и $[D]^{-1}$ (3, 6) от $L^{1/2}$ для полимеров II (1–4) и I (5–6).

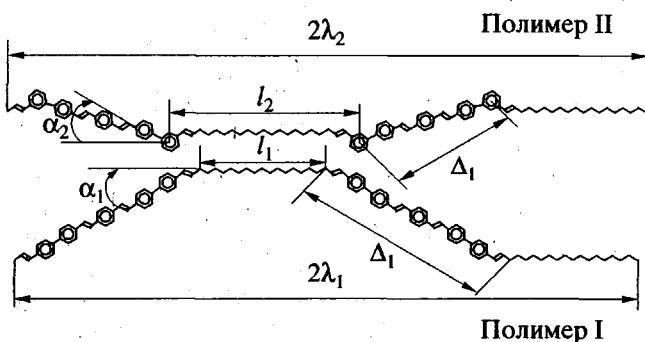


Рис. 5. Вытянутые конформации молекул исследуемого полимера II и полимера I, изученного в работе [1].

показателей степени 0.5 в уравнениях (1) и в таких же уравнениях работы [1] лишь с более высокой свернутостью молекул исследуемого полимера.

Длина сегмента Куна A молекул полимера II рассчитана по величинам коэффициентов ММ зависимостей $[\eta]$, D и s при $M^{0.5}$ (уравнения (1))

$$\begin{aligned} K_\eta &= \Phi(A/M_L)^{3/2} \\ K_D &= (RT/P\eta_0 N_A)(M_L/A)^{1/2} \\ K_s &= (1 - \bar{v}\rho_0)(P\eta_0 N_A)^{-1}(M_L/A)^{1/2} \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь Φ – постоянная Флори ($\Phi = 2.86 \times 10^{23}$ моль⁻¹), P – постоянная теории поступательного трения червеобразной цепи, равная 5.11, R – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро.

Длина сегмента Куна молекул исследуемого полимера $A_\eta = 14.5$ Å по данным вискозиметрии и $A_f = 21$ Å по данным диффузии и седиментации. Средняя по совокупности измерений характеристической вязкости и поступательной подвижности молекул (коэффициенты седиментации и диффузии) величина $A = 18$ Å. Это значение в ~1.5 раза меньше такой же величины, найденной ранее для полимера I ($A = 26$ Å [1]). Различие величин A объясняет отмеченную выше большую свернутость молекул полимера II по сравнению со свернутостью молекул полимера I.

Различие равновесной гибкости молекул полимеров I и II вызвано изменениями в их структуре, представленными на рис. 5, которые связаны с изменением характера включения в молекулярную цепь бифениленовых фрагментов и состоят в следующем. Одно из них – изменение длины жестких фрагментов повторяющихся звеньев молекул полимеров ($\Delta_{II} = 25.6$ Å, $\Delta_I = 30.8$ Å для полимеров II и I соответственно). Другое состоит в уд-

линении гибкого участка, связывающего жесткие фрагменты молекул, при переходе к полимеру II от полимера I. Это удлинение произошло в связи с переходом двух сложноэфирных групп, примыкающих к бифениленовым фрагментам, из состава жестких фрагментов молекул полимера I в состав гибких фрагментов молекул полимера II. Существенное значение имеет при этом то обстоятельство, что практически свободное вращение вокруг связей CH_2-O и $\text{CO}-\text{Ph}$ сложноэфирных групп обеспечило существенное увеличение гибкости участков цепи, соединяющих жесткие фрагменты молекул полимера II.

Увеличение гибкости молекул полимера II, связанное с отмеченными выше обстоятельствами, может быть представлено количественно на основе принципа аддитивности гибкостей [3]

$$\begin{aligned} \lambda_{II}/A_{II} - \lambda_I/A_I &= \\ &= k \{ (\cos \theta/2 + \delta/\Delta \sin \theta/2)^2 / [(\delta/\Delta)^2 + \\ &\quad + (1 + \cos \theta)/(1 - \cos \theta)] \} \sigma^2, \end{aligned} \quad (3)$$

где $k = 2$ – число сложноэфирных групп, включенных в состав гибких фрагментов полимера II, $\delta/\Delta = 0.2$ – относительная величина смещения связей CH_2-O и $\text{CO}-\text{Ph}$ сложноэфирных групп в перпендикулярном к ним направлении, σ – фактор заторможенности вращений вокруг тех же связей, угол $\theta = 70.5^\circ$. Подставляя в уравнение (3) экспериментальные значения A_I и A_{II} , а также найденные ранее величины λ_I и λ_{II} , получим для фактора заторможенности $\sigma = 1.1$. Эта величина соответствует практически свободному вращению вокруг указанных связей, отмеченному нами ранее и характерному для эфирно-ароматических цепей [3].

Небезинтересной представляется взаимосвязь конформационных свойств молекул полимеров I и II с возможностью свободной ориентации их жестких участков. Такая возможность зависит, как известно, от длины и гибкости групп связей, соединяющих жесткие участки молекул.

Для ее характеристики можно воспользоваться параметром λ/A . Действительно, в выражении λ/A величина λ повышается с увеличением длины гибких фрагментов. Вместе с тем рост длины и гибкости этих фрагментов приводит к уменьшению знаменателя той же самой дроби. Таким образом, величина λ/A возрастает при увеличении

возможностей жестких фрагментов свободно ориентироваться внутри молекулы.

Величины λ/A для полимеров II и I равны 2.87 и 1.81 соответственно.

Таким образом, изменение характера включения в молекулярные цепи полимеров I и II бифениленовых фрагментов от *пара*- (полимер I) к *мета*-*пара*-способу включения (полимер II) приводит к увеличению ориентационной подвижности жестких фрагментов молекул этих полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бушин С.В., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Цветков В.Н., Соловьева Ж.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 11. С. 1891.
2. Билибин А.Ю., Степанова А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2218.
3. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
4. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.

Hydrodynamic and Conformational Properties of an Aromatic Polyester Bearing 4,3'- and 3,4'-Biphenylene Groups in the Main Chain

S. V. Bushin, V. N. Tsvetkov, E. P. Astapenko, E. V. Belyaeva, M. A. Bezrukova,
and N. V. Girbasova

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

Abstract—The intrinsic viscosities and coefficients of sedimentation and translational diffusion of the fractions of aromatic ester bearing 4,3'- and 3,4'-biphenylene groups were studied in a dilute solution (dioxane). The molecular masses of the polymer fractions were in the $(2.3-50) \times 10^3$ range. It was found that the hydrodynamic behavior of the polymer molecules can be described by the model of nondraining wormlike chain without the excluded volume. The length of the Kuhn segment Å was found to be 18 Å. The conformational properties of the polymer under study are compared with the properties of a polymer with a similar structure.