

УДК 541.64:539.199

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ *пара*-АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА, СОДЕРЖАЩЕГО ФЕНИЛГИДРОХИНОНОВЫЕ ЗВЕНЬЯ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ¹

© 1999 г. С. В. Бушин, К. П. Смирнов, Е. В. Беляева, В. Н. Цветков,
А. Ю. Билибин

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

Поступила в редакцию 20.10.98 г.
Принята в печать 12.11.98 г.

Определены характеристические вязкости $[\eta]$ и коэффициенты поступательной диффузии D в дихлоруксусной кислоте для серии образцов фенилзамещенного *пара*-ароматического полиэфира с долей фениленов, содержащих фенильные боковые заместители, по отношению к их общему числу, равной 1/2.7. Гидродинамические средние значения ММ образцов $M_{\eta D}$ найдены из измерений $[\eta]$ и D с использованием гидродинамического инварианта A_0 . Гидродинамическое поведение молекул полимера описывается на основе модели вытянутого слабоизогнутого стержня. Длина сегмента Куна $A = (600 \pm 100) \times 10^{-8}$ см, гидродинамический диаметр цепи $d = 5 \times 10^{-8}$ см.

ВВЕДЕНИЕ

Компланарность и трансoidность сложноэфирных групп определяют специфику структуры *пара*-ароматического полиэфира (АПЭ), для молекулярной цепи которого характерна конформация “коленчатого вала” [1, 2]. Размеры цепи в направлении ее *пара*-ароматических осей растут почти пропорционально ММ полимера независимо от того, находится его цепь в вытянутой или свернутой конформации. Это свойство конформаций *пара*-ароматической цепи способствует термотропной мезогенности молекул АПЭ, содержащих *пара*-ароматические жесткие фрагменты. Этим же в значительной мере объясняется интерес, который вызывают исследования конформационных свойств молекул данного класса полимеров.

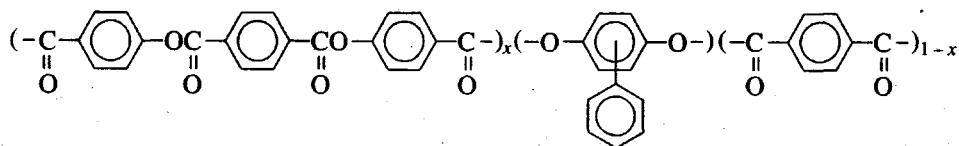
Как показали исследования конформационных и оптических свойств молекул АПЭ [3–5], возможность получения молекулярно-дисперсных растворов этих полимеров достигается введением в фениленовые циклы их основных цепей фенильных бо-

ковых заместителей. Немаловажное значение имеет также использование в качестве растворителя дихлоруксусной кислоты, электропроводящей полярной жидкости с хорошей растворяющей способностью. Последнее имело решающее значение в случае АПЭ, в котором фенильные боковые заместители присоединялись к фениленам гидрохиноновых фрагментов молекул [3].

Вместе с тем введение боковых ароматических заместителей, присоединенных к фениленовым циклам молекулярных цепей АПЭ, приводит, как показано в работах [4, 5], к уменьшению равновесной жесткости молекул. Оно проявляется значительно резче, когда замещение осуществляют в терефталевом звене цепи по сравнению с эффектом замещения в гидрохиноновом звене. Полученные результаты позволяют предположить, что уменьшение числа боковых фенильных заместителей в молекулах АПЭ дает возможность приблизиться к равновесной жесткости незамещенной *пара*-ароматической цепи без потери растворимости исследуемого полимера.

В настоящей работе изучается *пара*-ароматический полимер

¹ 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).



с $x = 0.36$, в котором боковые фенильные заместители присоединены к фениленам гидрохиноновых компонентов основной цепи. Синтез полимера описан в работах [3, 4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициентов поступательной диффузии D серии образцов АПЭ выполняли в дихлоруксусной кислоте (ДХУК) с плотностью $\rho_0 = 1.568 \text{ г}/\text{см}^3$ и вязкостью $\eta_0 = 6.869 \times 10^{-2} \text{ П}$ при 24°C .

Измерения коэффициентов диффузии D проводили на поляризационном диффузометре в кювете для агрессивных сред [2], длина которой по ходу луча составляла 3 см. Концентрация растворов не превышала $0.05 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$. Длительность опытов 1–4 суток. Среднее значение инкремента показателя преломления полимера в ДХУК, измеренного по площадям под интерференционными кривыми, $dn/dc = 0.15$. Зависимости дисперсий диффузионных кривых σ^2 (рассчитаны по площадям под диффузионными кривыми и их максимальным ординатам) от продолжительности диффузии t имели вид прямых. Из наклонов прямых,

Таблица 1. Молекулярно-гидродинамические характеристики полимера I в ДХУК

Образец, №	$[\eta]$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D \times 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$	$M_{\eta D} \times 10^{-3}$, $\text{г}/\text{моль}$	$L \times 10^8$, см
1	5	3.7	1.4	58
2	24	2.0	3.1	128
3	125	0.91	7.5	314
4	150	0.80	8.4	352
5	210	0.56	10.8	454
6	395	0.47	14.6	611
7	395	0.44	15.0	626
8	400	0.40	15.6	652
9	580	0.37	18.4	768
10	580	0.34	18.9	793
11	630	0.32	20.0	836

получены коэффициенты диффузии $D = (1/2)(\sigma^2/t)$ (табл. 1).

Характеристические вязкости $[\eta]$ измеряли по стандартной методике в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем течения ДХУК, равным 66 с. Зависимости приведенных вязкостей η_{ud}/c от концентрации c растворов линейны. Значения констант Хаггинаса k' колеблются около средней величины 0.5. Значения $[\eta]$ приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано [3], метод скоростной седиментации к исследуемому полимеру не применим. Поэтому для определения молекулярных масс M мы используем значения $[\eta]$ и D , применяя метод, основанный на инвариантности гидродинамического параметра A_0 [6]:

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

Действительно, входящие в уравнения Марка–Куна–Хаувинка для $[\eta]$ и D

$$[\eta] = K_\eta M^\alpha \quad (2a)$$

$$D = K_D M^{-\beta} \quad (2b)$$

постоянные параметры K_η , K_D и показатели степени α и β могут быть найдены следующим образом. Инвариантность величины A_0 равносильна двум соотношениям

$$\alpha + 1 = 3\beta \quad (3a)$$

$$A_0 = \eta_0 K_D (K_\eta/100)^{1/3} T^{-1} \quad (3b)$$

Принимая во внимание эмпирическую зависимость между $[\eta]$ и $[D]$

$$[\eta] = K_{\eta D} D^{-\gamma}, \quad (4)$$

имеем два дополнительных соотношения

$$\alpha = \gamma\beta \quad (5a)$$

$$K_\eta = K_{\eta D} K_D^{-\gamma} \quad (5b)$$

Система четырех уравнений ((3а), (3б), (5а) и (5б)) позволяет найти значения искомых параметров уравнений Марка–Куна–Хаувинка. Из уравнений Марка–Куна–Хаувинка для $[\eta]$ и D следует соотношение $[\eta]/D = (K_{\eta}/K_D)M^{(\alpha+\beta)}$, эквивалентное выражению для ММ

$$M = K([\eta]/D)^x \quad (6)$$

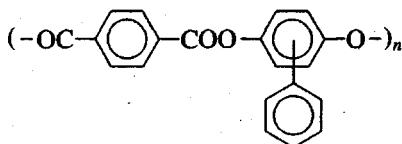
Параметры этой зависимости x и K рассчитываются по формулам, легко получаемым из уравнений (3а), (3б), (5а) и (5б)

$$x = (3 - \gamma)/(1 + \gamma) \quad (7а)$$

$$K = (A_0 T / \eta_0)^{-3} K_{\eta D}^{4/(1+\gamma)} \quad (7б)$$

Необходимая при расчете по формуле (7б) величина A_0 может быть найдена из следующих сопоставлений.

Структура исследуемого полимера (полимер I) подобна структуре полимера, изученного в работе [3] (полимер II)



Полимеры I и II отличаются отношением числа замещенных фениленов основной цепи к числу незамещенных, равным 1/2.7 в случае полимера I и 1/2 в случае полимера II (отметим, что оба полимера дают молекулярно-дисперсные растворы лишь в ДХУК). В связи с этим естественным представляется сопоставление данных измерений $[\eta]$ и D , полученных для обоих полимеров и приведенных на рис. 1. Экспериментальные величины $[\eta]$ и D для обоих полимеров лежат практически в одинаковых интервалах значений, а наклоны аппроксимирующих прямых близки и весьма высоки (значения постоянных γ уравнения (4) равны $\gamma = 1.93$ и 1.85 для полимеров I и II соответственно). Из этого качественного рассмотрения можно заключить, что интервалы длин L молекулярных цепей полимеров I и II и их молекулярных масс $M = M_L L$ (учитывая близкие величины $M_L = 23.9 \times 10^8$ и 25.3×10^8 для полимеров I и II) практически совпадают. Полимеры характеризуются сопоставимой по величине и весьма высокой жесткостью молекул, о чем свидетельствуют близкие к двум значения показателей степени γ . Как следствие этого, для обоих полимеров с достаточной степенью приближения может быть принята одна и та же величина гидродинамического инварианта A_0 , равная среднему экспериментальному значению $(A_0)_{ср} = 3.94 \times 10^{-10}$ эрг/К, найденному по данным работы [3].

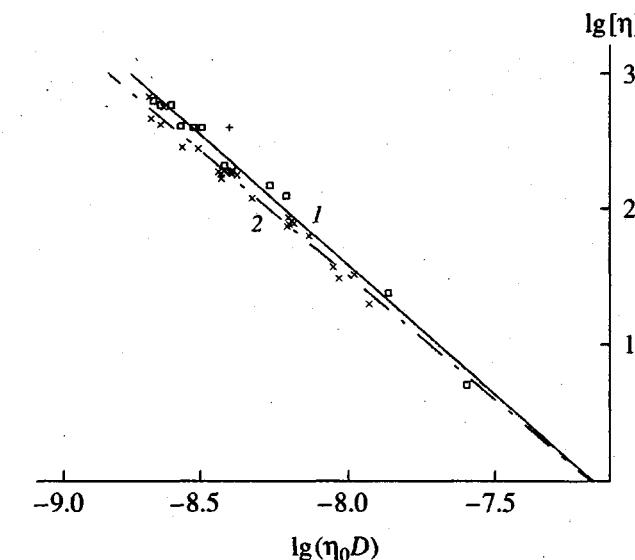


Рис. 1. Зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg(\eta_0 D)$ для полимеров I и II в ДХУК. Прямые – аппроксимирующие зависимости для полимеров I (1) и II (2).

Согласно соотношениям (6), (7а) и (7б) для полимеров I и II могут быть предложены следующие формулы для определения значений M из измерений $[\eta]$ ($\text{см}^3/\text{г}$) и D :

$$M = 1.23([\eta]/\eta_0 D)^{0.37} \quad (\text{для полимера I}) \quad (8а)$$

$$M = 0.712([\eta]/\eta_0 D)^{0.40} \quad (\text{для полимера II}) \quad (8б)$$

При расчете коэффициентов этих уравнений используется величина $A_0 = 3.94 \times 10^{-10}$ эрг/К (указанныя выше), а также уже приведенные значения параметров $K_{\eta D}$ и γ .

Величины ММ полимера I (рассчитанные по формуле (8а)) представлены в табл. 1 (средние гидродинамические значения $M_{\eta D}$). Там же приведена длина молекулярных цепей $L = M_{\eta D}/M_L$.

В табл. 2 сопоставляются величины ММ полимера II, рассчитанные по формуле (8б) (величины $M_{\eta D}$), с величинами ММ, найденными в работе [3] с привлечением модельных расчетов для червеобразной цепи с персистентной длиной $a = 200 \times 10^{-8}$ см и диаметром цепи $d = 5 \times 10^{-8}$ см. Рассчитанные по формуле (8б) величины ММ удовлетворительно согласуются с величинами, полученными в работе [3].

На рис. 2 представлены зависимости $\lg[\eta]$ и $\lg(\eta_0 D)$ от $\lg M$ для полимеров I и II и

Таблица 2. Молекулярно-гидродинамические характеристики полимера II в ДХУК

Образец, №	$[\eta]$, см ³ /г	$D \times 10^7$, см ² /с	$\eta_0 \times 10^2$, П	$M_D \times 10^{-3}$, г/моль	$M_\eta \times 10^{-3}$, г/моль	$M_{\eta D} \times 10^{-3}$, г/моль
1	20	1.85	6.4	3.5	3.0	3.8
2	31	1.65	5.64	4.8	4.0	5.0
3	33	1.47	7.16	4.1	4.9	4.9
4	38	1.60	5.64	4.9	4.8	5.5
5	64	1.04	7.16	6.4	6.7	7.3
6	75	0.97	6.53	7.9	7.6	8.3
7	78	1.05	6.08	7.8	7.8	8.4
8	79	1.04	6.40	7.5	7.9	8.3
9	87	1.03	6.16	7.9	8.6	8.8
10	121	0.75	6.40	11.3	10.8	11.3
11	123	0.77	6.16	11.5	11.0	11.4
12	170	0.61	6.14	15.2	13.9	14.3
13	179	0.69	6.14	14.6	14.4	13.9
14	181	0.65	6.21	13.8	14.4	14.2
15	185	0.61	6.16	15.2	14.7	14.8
16	187	0.65	6.16	14.0	14.7	14.5
17	189	0.59	6.21	15.5	15.1	15.1
18	191	0.62	6.53	13.8	15.1	14.5
19	280	0.48	6.53	19.1	20.1	18.8
20	286	0.45	6.14	22.2	20.3	20.0
21	414	0.36	6.49	26.7	28.4	24.8
22	470	0.335	6.49	29.4	31.8	26.9
23	575	0.37	6.49	29.5	37.8	28.0
24	675	0.33	6.49	29.6	42.4	31.3

аппроксимирующие их прямые. Уравнения Марка–Куна–Хаувинка, полученные для этих прямых, имеют вид для полимера I:

$$[\eta] = 3.16 \times 10^{-5} M^{1.7} \quad (9a)$$

$$\eta_0 D = 1.75 \times 10^{-5} M^{-0.90} \quad (9b)$$

для полимера II:

$$[\eta] = 4.26 \times 10^{-5} M^{1.6} \quad (10a)$$

$$\eta_0 D = 7.24 \times 10^{-6} M^{-0.78} \quad (10b)$$

При сравнении параметров уравнений (10a) и (10b) с параметрами уравнений Марка–Куна–Хаувинка, приведенными для полимера II в работе [3], можно отметить незначительное превышение показателя степени α в уравнении (10a) над соответствующими величинами работы [3]. Это обстоятельство (так же, как и отсутствие относительно небольшого уменьшения показателя α с увеличением ММ, отмеченного в работе [3]) вызвано неучетом изменения величины гидродинамического параметра A_0 с изменением ММ полимера. Подобное изменение параметра A_0 соответствует фактическому выходу из области асимптотического

поведения гидродинамического параметра применительно к полимерам I и II. На такой выход указывает также и повышенная величина A_0 .

Высокие показатели степени зависимости Марка–Куна–Хаувинка показывают, что гидродинамическое поведение полимеров I и II может быть описано на основе теории вязкостных свойств и поступательной подвижности слабоизогнутого вытянутого стержня [2]. Соотношение наклонов и расположение прямых (рис. 2) приводят к выводу, что молекулы полимера I вытянуты в большей степени, чем молекулы полимера II.

Естественный путь анализа данных измерений $[\eta]$ и D для полимера I (использованный ранее при анализе конформационных свойств молекул полимера II [3]) состоит в сопоставлении экспериментально устанавливаемой взаимосвязи между измеренными величинами $[\eta]$ и D и такой же взаимосвязи, рассчитываемой на основе теории гидродинамических свойств червеобразной цепи [7, 8]. Такое сопоставление приводится на рис. 3.

На рисунке представлены зависимости $\lg(45M_L[\eta]/2\pi N_A d^2)$ от $\lg(3\pi\eta_0 dD/kT)$ для экспериментальных величин $[\eta]$ и D полимеров I и II (k – постоянная Больцмана, $T = 298$ К – абсолютная температура). Используется одна и та же величина гидродинамического диаметра цепи d для полимеров I и II, равная 5×10^{-8} см [3]. Кривые 1, 2, 3 – зависимости, рассчитанные согласно теориям вязкостных свойств и поступательного трения червеобразной цепи в разбавленном растворе [7, 8] в области ее относительных длин $L/A \leq 2.3$ (A – длина сегмента Куна). В расчете используются значения параметра A/d , равные 40, 80 и 120 для кривых 1, 2, 3 соответственно. Изгибы верхних концов кривых 1 и 2, имеющие значительную кривизну, связаны с выходом этих кривых за пределы области их применения ($L/A \leq 2.3$).

Для описания гидродинамических свойств молекул полимера II в работе [3] используется кривая 2, отвечающая значениям $A = 400 \times 10^{-8}$ см, $d = 5 \times 10^{-8}$ см. Ход экспериментальных точек, относящихся к полимеру I, наилучшим образом может быть представлен кривой 3. Согласно этой кривой, с учетом экспериментального разброса точек длину сегмента Куна молекул полимера I можно оценить величиной $A = (600 \pm 100) \times 10^{-8}$ см при выбранной величине гидродинамического диаметра $d = 5 \times 10^{-8}$ см.

Существенное обстоятельство, связанное с оценками равновесной жесткости АПЭ из измерений $[\eta]$ и D в ДХУК, отмечалось в работах [3, 4].

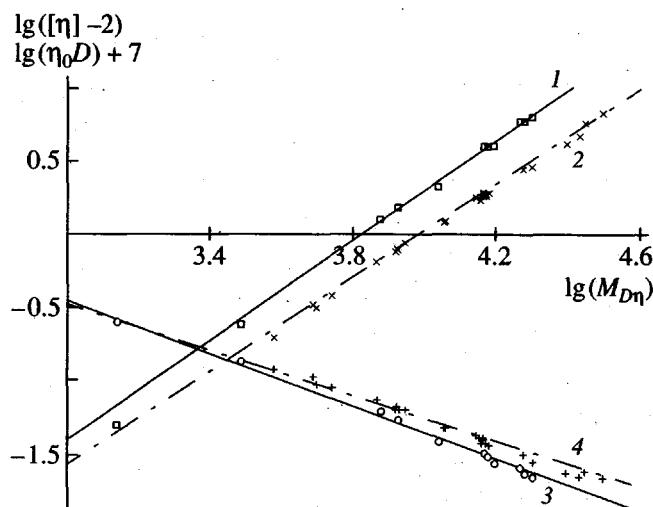


Рис. 2. Зависимости $(\lg[\eta] - 2)$ (1, 2) и $(\lg(\eta_0 D) + 7)$ (3, 4) от $\lg M_{\eta D}$ в ДХУК для полимеров I (1, 3) и II (2, 4).

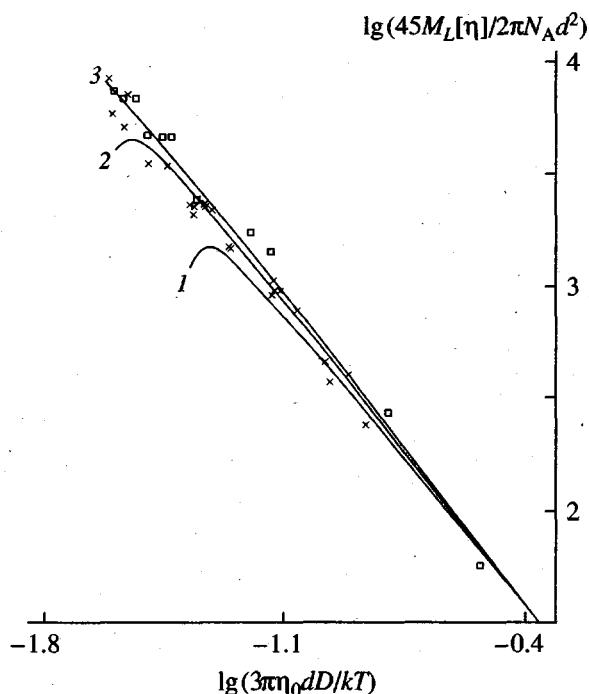


Рис. 3. Зависимости $\lg(45M_L[\eta]/2\pi N_A d^2)$ от $\lg(3\pi\eta_0 dD/kT)$ для полимеров I и II. Кривые 1, 2 и 3 – те же зависимости, рассчитанные согласно теориям гидродинамических свойств слабоизогнутого стержня [6, 7] при значениях $A/d = 40$ (1), 80 (2) и 120 (3).

Так, для наиболее высокомолекулярных образцов АПЭ наблюдалась тенденция к некоторому увеличению коэффициента диффузии D , измеренного в ДХУК, по сравнению с величиной D , полученной в органических растворителях ТХЭ и

диоксане. Такое увеличение нельзя приписывать конформационным изменениям молекул, связанным со сменой растворителя, поскольку характеристическая вязкость при этом не менялась. Оно относится к специфическим условиям переноса молекул в области градиента концентрации на диффузионной границе, связанным с электропроводностью такого полярного растворителя как ДХУК. Однако увеличение D приводит к завышенной оценке длины сегмента Куна, выполняемой с использованием построения рис. 3 на базе коэффициентов диффузии D и характеристических вязкостей $[\eta]$, полученных в ДХУК. Такое увеличение коэффициента диффузии может усиливаться не только при увеличении ММ полимера, но также и при возрастании степени вытянутости молекул, которое должно наблюдаться в случае их более высокой жесткости.

В связи с приведенной оценкой длины сегмента Куна A полимера I следует отметить также отсутствие простой количественной взаимосвязи между величиной A фенилзамещенных АПЭ и долей замещенных фениленовых циклов *пара*-арomaticих цепи. Это обстоятельство отмечается, в частности, в работе [5], в которой оно выражается через свойство "позиционного изомеризма" фенилзамещенных АПЭ. В частности, в случае полимера I можно указать три изомерных положения *пара*-фенилена эфирно-ароматической цепи, а именно, терефталевый, гидрохиноновый и оксибензойный фрагменты цепи. Влияние фенильных боковых заместителей на жесткость цепи в данном случае может быть предметом специального изучения.

Полученная длина сегмента Куна A хорошо согласуется с существующими в литературе оценками жесткости молекулярных цепей *пара*-ароматических полимеров различного химического строения, полученными на основе комплекса исследований гидродинамических и оптических свойств их молекул [2]. Она хорошо согласуется также и с оценкой жесткости незамещенной цепи АПЭ, выполненной в работе [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1621.
2. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
3. 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.
4. Бушин С.В., Смирнов К.П., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Степанова А.Р., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1082.
5. Цветков В.Н., Бушин С.В., Андреева Л.Н., Смирнов К.П., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Степанова А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 64.
6. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
7. Yoshizaki T., Yamakawa H. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. P. 57.
8. Norisuye T., Motowaka M., Fujita H. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 320.

Hydrodynamic and Conformational Properties of a *para* Aromatic Polyester Bearing Phenylhydroquinone Groups in the Main Chain

S. V. Bushin, K. P. Smirnova, E. V. Belyaeva, V. N. Tsvetkov, and A. Yu. Bilibin

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 119004 Russia

Abstract—The intrinsic viscosities η and the translational diffusion coefficients of a series of phenyl-substituted *para* aromatic ester samples, whose fractions of phenylenes with phenyl side groups to the total number of phenylenes was 1/2.7, were studied in dichloroacetic acid. The mean values of the hydrodynamic molecular masses M_{nD} were derived from the results of $[\eta]$ and D measurements using the hydrodynamic invariant A_0 . It was found that the hydrodynamic behavior of the polymer molecules can be described in terms of the extended, slightly bent rod model. It was found that the length of the Kuhn statistical segment is $A = (600 \pm 100) \times 10^{-8}$ cm, and the hydrodynamic radius of the polymer chain is $d = 5 \times 10^{-8}$ cm.