

УДК 541.64:535.32

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ И ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ СОПОЛИМЕРОВ *n*- И *m*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ¹

© 2000 г. П. Н. Лавренко*, И. А. Стрелина*, О. В. Окатова*, В. Schulz**

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

** Institut für Dünnenschichttechnologie und Mikrosensorik. V.
D-14513 Teltow, Kantstrasse 55, Germany

Поступила в редакцию 26.01.99 г.

Принята в печать 01.06.99 г.

Исследованы двойное лучепреломление (эффект Максвелла) и ориентация макромолекул в потоке для сернокислотных растворов ряда сополимеров *пара*- и *мета*-ароматических 1,3,4-оксадиазолов, различающихся мольным содержанием компонентов. По гидродинамическим данным ММ образцов сополимеров и соответствующих гомополимеров лежат в интервале $(25\text{--}33) \times 10^3$, что соответствует числу сегментов в молекулярной цепи от 19 до 21. Сопоставление динамооптических данных для сополимеров и гомополимеров показывает, что зависимость ДЛП от мольного состава сополимера подчиняется закону аддитивности механизмов гибкости цепи.

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные и надмолекулярные свойства сополимера генетически связаны со свойствами составляющих компонентов. Эта связь особенно наглядна в случае регулярных сополимеров, к которым относятся сополимеры *пара*- и *мета*-изомеров. Свойства составляющих компонентов отражаются в свойствах этих соединений, как правило, в определенном количественном соотношении [1, 2]. Однако иногда свойства сополимеров не являются промежуточными, но значительно отличаются от свойств гомополимеров, проявляя даже экстремальный характер [3, 4].

В настоящей работе методами молекулярной гидродинамики и динамооптики в разбавленном растворе изучены молекулярные свойства сополимеров *пара*- и *мета*-фениленовых оксадиазолов (**ПОД**) с различным мольным содержанием *мета*-изомерных звеньев. Результаты сопостав-

лены со свойствами соответствующих гомополимеров, поли-2,5-(1,3-фенилен)-1,3,4-оксадиазола (**ПМОД**) и поли-2,5-(1,4-фенилен)-1,3,4-оксадиазола (**ППОД**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Статистические сополимеры с чередованием по цепи *мета*- и *пара*-фениленоксадиазольных звеньев получали поликонденсацией соответствующих фталевых кислот с сульфатом гидразина [5, 6]. Полимеры растворяли в 96%-ной серной кислоте с плотностью 1.834 г/мл, вязкостью $\eta_0 = 0.214$ г/см с при 21°C и показателем преломления $n_D = 1.4323$. Растворы готовили в течение 3 суток непосредственно перед экспериментом при комнатной температуре с перемешиванием. Гидродинамические свойства исследовали при 26°C, динамооптические – при 21°C.

Вязкость раствора измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем истечения растворителя 120 с и средним градиентом скорости 30 с⁻¹,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-04126 и 96-15-97335), Федеральной программы "Интеграция" (проект 326.38) и Немецкого научно-исследовательского общества (DFG) (грант 436 RUS 113/107/0 (R,S)).

т.е. в условиях пренебрежимо малых поправок на кинетическую энергию.

Поступательную диффузию макромолекул в растворе исследовали конвекционным методом, описанным ранее [7, 8], с использованием диффузометра Цветкова [9] и специальной тефлоновой кюветы с дистанционным управлением с помощью сжатого воздуха [8]. Толщина кюветы $h = 2.0$ см. В этом методе резкая концентрационная граница между растворителем и раствором формируется путем наслаждания менее плотной жидкости на более плотную в кювете, помещенной в виброзащищенный термостат (точность поддержания температуры $\pm 0.01^\circ\text{C}$). В изотермических условиях свободной диффузии скачок концентрации макромолекул в вертикальном направлении, принятом за ось z , становится менее резким (граница "расплывается") с течением времени.

О расплывании границы судили по изменению распределения показателя преломления, которое регистрировали с помощью высокочувствительной поляризационно-интерферометрической приставки [9] с величиной двоения шпиков $a = 0.10$ см. Униodalные симметричные диффузионные кривые обрабатывали в гауссовом приближении. Дисперсию σ^2 распределения dc/dz макромолекул по смещениям z рассчитывали по высоте H и площади Q под диффузионной кривой согласно выражению $\sigma^2 = (a^2/2^3)/[\text{arg erf}(aH/Q)]^2$, где arg erf – аргумент интеграла вероятности. Изменение σ^2 во времени использовали как характеристику расплывания границы. Из значения Q рассчитывали также инкремент показателя преломления dn/dc по соотношению $dn/dc = (\lambda/ab^2)Q/c$ (λ – длина волны света, b – расстояние между интерференционными полосами, равное 0.15 см).

ДЛП исследовали в цилиндрическом динамооптиметре из тефлона [9] с внутренним ротором радиуса R (2.3 см). Длина ротора по ходу светового луча 6.0 см, зазор между ротором и статором $\Delta R = 0.06$ см. Градиент скорости потока в зазоре рассчитывали по формуле $g = 2\pi Ry/\Delta R$, где y – число оборотов ротора в секунду. Поток был ламинарен при $g \leq 8200 \text{ с}^{-1}$. Двойное лучепреломление Δn , возникающее в полимерном растворе в сдвиговом поле потока, и угол ориентации ϕ (образуемый оптической осью раствора с направлением

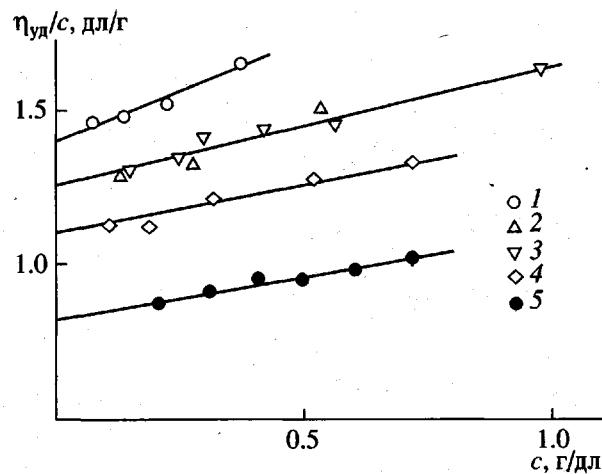


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости η_{ud}/c раствора ППОД (1), ПМОД (5) и сополимеров (2–4) в 96%-ной H_2SO_4 при 26°C . Здесь и на рис. 2–5 номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 2.

потока в зазоре динамооптиметра) измеряли с помощью визуальной компенсационной оптической системы [9] с полутеневой пластинкой. В качестве компенсатора (типа Брейса) использовали тонкую слюдянную пластинку с оптической разностью хода 0.0389λ . Источником света служила ртутная лампа ($\lambda = 546.1$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамические свойства

Концентрационная зависимость приведенной вязкости полимерного раствора η_{ud}/c (рис. 1) удовлетворительно аппроксимировалась линейной функцией, что позволило использовать уравнение Хаггинса $\eta_{ud}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_X c$ (k_X – константа Хаггинса) для определения характеристической вязкости $[\eta]$ по отсекаемому на оси ординат отрезку.

Диффузионные данные представлены на рис. 2 в виде зависимостей σ^2 от времени t . Для всех образцов они практически линейны, что указывает на умеренную полидисперсность образцов и возможность определения коэффициента диффузии D по их наклону: $D = (1/2)\partial\sigma^2/\partial t$. Концентрационные эффекты при использованных концентраци-

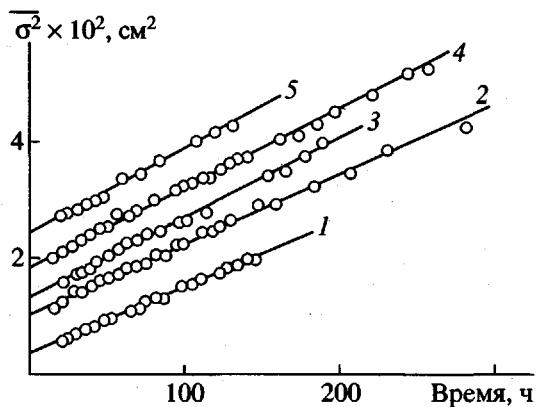


Рис. 2. Изменение во времени дисперсии σ^2 диффузионной границы в растворе ППОД (1), ПМОД (5) и сополимеров (2–4) в 96%-ной H_2SO_4 при 26°C. Концентрация полимера $c = 0.078$ (1), 0.076 (2), 0.072 (3), 0.068 (4) и 0.103 г/дл (5). Для кривых 2–5 начало отсчета смещено вправо по оси ординат на величину 0.75 (2, 3), 1.5 (4) и 2 (5).

ях сополимеров (в среднем 0.036 г/дл) были пре-небрежимо малы [10]. Полученные значения D и $[\eta]$ приведены в табл. 1. Среднее значение инкремента показателя преломления для сополимеров получилось равным $(dn/dc)_{546} = (0.24 \pm 0.02)$ мл/г, что немного ниже, чем для гомополимеров (0.28 для ПМОД и 0.32 мл/г для ППОД [10]).

ММ образцов (табл. 1) рассчитывали из величин $[\eta]$ и D по формуле [11]

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

где T – абсолютная температура, A_0 – гидродинамический инвариант. Использовали то же значение A_0 , что и ранее для гомополимеров (3.5×10^{-10} эрг/град моль^{1/3} [10]). Среднее число сег-

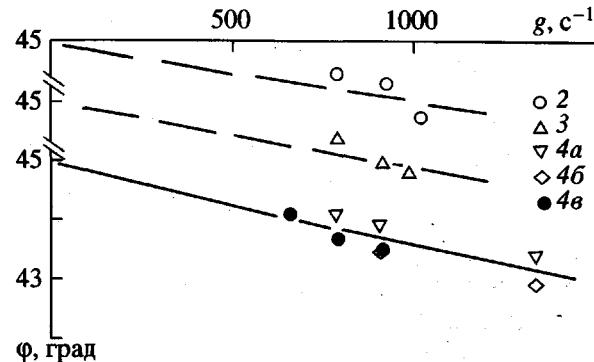


Рис. 3. Градиентная зависимость угла ориентации двулучепреломления в потоке ϕ для растворов сополимеров 2 (2), 3 (3) и 4 (4a–4c) в 96%-ной H_2SO_4 . Концентрация раствора $c = 0.172$ (2), 0.214 (3), 0.125 (4a), 0.187 (4b) и 0.210 г/дл (4c).

ментов в полимерной цепи (M/M_A , M_A – масса сегмента) для изучаемых сополимеров близко к 20, т.е. значения ММ относятся к области, в которой динамооптические свойства ароматических полимеров близки к свойствам гауссовых клубков.

Угол ориентации

Зависимости угла ориентации ϕ от градиента скорости потока g представлены на рис. 3. Видно, что они удовлетворительно аппроксимируются прямыми линиями, имеющими начальную ординату $\phi(g=0) = 45^\circ$ и наклон, независящий от концентрации (точки 4a–4c получены при разных концентрациях). Дополнительные углы $\chi = \pi/4 - \phi$ были невелики (не более 5°), чем объясняется

Таблица 1. Гидродинамические свойства сополимеров ПОД в 96%-ной серной кислоте при 26°C

Образец, N	Доля мета-звеньев	$[\eta]$, дл/г	$D \times 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$	dn/dc , $\text{см}^3/\text{г}$	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$, г/моль	M/M_A
1	0	1.40	0.16	0.30	33	21
2	0.33	1.26	0.17	0.23	31	–
3	0.50	1.26	0.18	0.23	26	–
4	0.67	1.10	0.19	0.24	25	–
5	1	0.80	0.21	0.25	26	19

Таблица 2. Динамооптические свойства сополимеров ПОД в 96%-ной серной кислоте при 21°C

Образец, N	Доля мета-звеньев	$[\eta]/[\eta]_* \times 10^{10}$, $\text{см}^2/\text{г}$	$[\chi/g] \times 10^5$, рад с	G
1	0	132	3.0	0.75
2	0.33	107	2.2	0.65
3	0.50	97**	2.2	0.78
4	0.67	91	2.6	1.10
5	1	75	2.1	1.17

* Погрешность $\pm 8\%$.

** Значение 95×10^{-10} см²/г приведено для сополимера данного состава в работе [12] (табл. 2, образец 3).

значительная погрешность их определения. Поэтому фактически удалось только оценить значения характеристических углов ориентации $[\chi/g]$, связанных с характеристической вязкостью $[\eta]$ и ММ формулой [9] $[\chi/g] = GM[\eta]\eta_0/RT$, где R – газовая постоянная, G – численный коэффициент, значение которого зависит от выбранной модели макроцепи.

Экспериментальное значение G оценено в настоящей работе как отношение $[\chi/g]RT/M[\eta]\eta_0$ (табл. 2). Для сополимеров оно возрастает от 0.65 до 1.10 по мере увеличения доли *мета*-изомерных звеньев в цепи в соответствии с тем, что полученное нами среднее значение G для ПМОД (1.3) выше, чем для ППОД (0.8). Это значит, что полидисперсность образцов сополимеров близка к полидисперсности гомополимеров.

Двойное лучепреломление

Для всех образцов в сдвиговом поле потока наблюдали большое по величине и положительное по знаку двойное лучепреломление Δn . При всех концентрациях раствора величина Δn возрастила пропорционально градиенту скорости потока g , что иллюстрирует рис. 4. ДЛП в растворителе составляло менее 1% от эффекта, наблюдавшегося в растворах, т.е. было пренебрежимо мало. Поэтому значения Δn , измеренные в растворе, рассматривали как избыточные значения двойного лучепреломления, характеризующие растворенный полимер. По наклону $\Delta n/g$ прямых на рис. 4 были вычислены величины $\Delta n/gc\eta_0$, экстраполяция которых к нулевой концентрации (рис. 5) позволила определить характеристическую величину ДЛП $[\eta] = \lim(\Delta n/gc\eta_0)_g \rightarrow 0, c \rightarrow 0$ и приведенное двойное лучепреломление $[\eta]/[\eta]$ (табл. 2). Из табл. 2 видно, что величины $[\eta]/[\eta]$ зависят от состава сополимера и у гомополимеров ППОД и ПМОД различаются почти в 2 раза.

Выше было показано, что ММ всех исследованных образцов сополимеров находятся в той области, в которой конформационные свойства полимерных цепей соответствуют статистике гауссовых клубков, величина отношения $[\eta]/[\eta]$ практически не зависит от ММ и определяется оптической анизотропией сегмента цепи $\Delta\alpha$ [13]

$$[\eta]/[\eta] = B\Delta\alpha \quad (2)$$

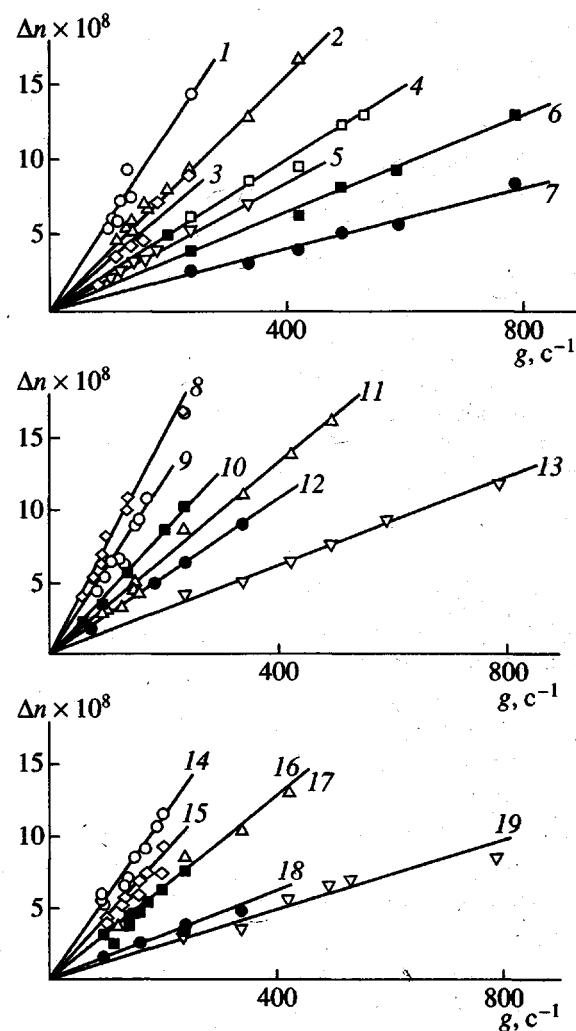


Рис. 4. Зависимость двойного лучепреломления Δn от градиента скорости потока g в 96%-ной H_2SO_4 при 21°C для сополимеров 2 (1–7), 3 (8–13) и 4 (14–19). Концентрация раствора $c = 0.172$ (1), 0.127 (2), 0.098 (3), 0.071 (4), 0.068 (5), 0.050 (6), 0.031 (7), 0.248 (8), 0.214 (9), 0.150 (10), 0.114 (11), 0.097 (12), 0.056 (13), 0.210 (14), 0.187 (15), 0.132 (16), 0.125 (17), 0.073 (18) и 0.051 г/дл (19).

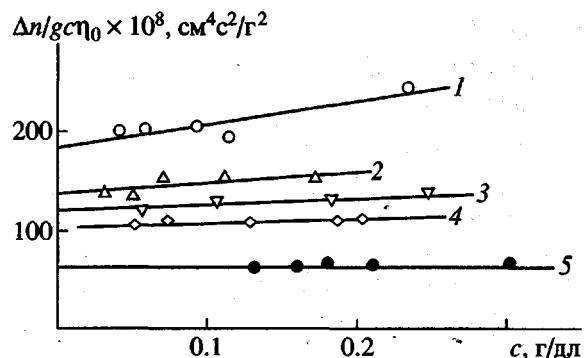


Рис. 5. Концентрационная зависимость приведенного ДЛП $\Delta n/gc\eta_0$ в 96%-ной H_2SO_4 для ППОД (1), ПМОД (5) и сополимеров (2–4).

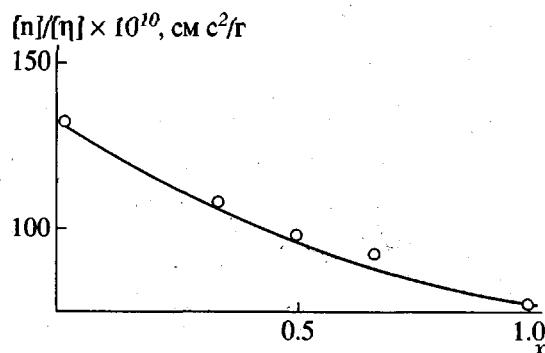


Рис. 6. Величина $[n]/[\eta]$ как функция мольного содержания мета-компоненты x в полимерной цепи. Кривая рассчитана по уравнению (4).

Здесь $B = (4\pi/45kTn)(n^2 + 2)^2$ – оптическая постоянная, kT – тепловая энергия, n – показатель преломления растворителя.

В величину $[n]/[\eta]$ могут вносить вклад эффекты макро- и микроформы [9], так как в изучаемой системе полимер–растворитель инкремент показателя преломления, определенный выше, отличен от нуля и значителен (0.24 мл/г). Оценим эти эффекты. Эффект макроформы для изучаемых полимеров, как было показано ранее [14], не превышает 3% от экспериментального значения $[n]/[\eta]$, т.е. не выходит за пределы погрешности опыта. Поэтому эффектом макроформы в ДЛП можно было пренебречь.

Эффект микроформы описывается выражением [9]

$$(\Delta\alpha)_f = (dn/dc)^2 M_0 s / 2\pi N_A v \quad (3)$$

Здесь v – парциальный удельный объем полимера в растворе, M_0 – масса мономерного звена, s – число мономерных звеньев в сегменте. Как следует из формулы (3), эффект пропорционален длине сегмента, как и собственная анизотропия сегмента. В связи с этим понятно, что значение $[n]/[\eta]$ для сополимера отражает суммарную анизотропию $\Delta\alpha$, приходящуюся на сегмент макромолекулы, и анализ зависимости $[n]/[\eta]$ от состава сополимера эквивалентен анализу $\Delta\alpha$. Оптическая анизотропия сегмента $\Delta\alpha$ в свою очередь определяется анизотропией единицы длины вытянутой полимерной цепи β и длиной сегмента A : $\Delta\alpha = \beta A$. Поэтому ее анализ эквивалентен анализу равновес-

ной жесткости цепи сополимера в зависимости от его состава. Напомним, что жесткость гомополимеров известна из диффузионно-вискозиметрического анализа, согласно которому длина сегмента Куна $A = 8.1$ нм для цепи ППОД и 5.9 нм для ПМОД [10] (в этой же работе детально проанализированы физические механизмы гибкости цепей данных полигетероариленов).

Рисунок 6 представляет зависимость $[n]/[\eta]$ от мольного содержания мета-звеньев в полимерной цепи x . Видно, что оптические коэффициенты сдвига для сополимеров различного состава находятся в интервале между значениями $[n]/[\eta]$, полученными для гомополимеров ППОД и ПМОД (точки при $x = 0$ и 1). Точки, относящиеся к сополимерам, отклоняются вниз от прямой, которую можно провести через крайние точки, соответствующие гомополимерам. Вместе с тем их положение удовлетворительно согласуется со сплошной кривой, построенной по правилу аддитивности механизмов гибкости молекулярной цепи сополимера

$$([n]/[\eta])_{\text{под}}^{-1} = (1-x)([n]/[\eta])_{\text{ППОД}}^{-1} + x([n]/[\eta])_{\text{ПМОД}}^{-1} \quad (4)$$

Хорошая корреляция между экспериментальными точками и кривой является экспериментальным подтверждением принципа аддитивности механизмов гибкости в полимерных цепях, выполнимость которого ранее была зафиксирована для сополимеров *пара*- и *мета*-ароматических амидов [1] и сополимеров циклогексанамида и капролактама [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Статистическая независимость механизмов гибкости скелетной цепи макромолекулы и соответственно их аддитивность – постулат, фактически заложенный в исходной схеме расчёта степени свернутости изолированной макромолекулы. Такой расчет проводится обычно при фиксированных значениях валентных углов и длины связей, а влияние компонентов друг на друга аргонг не учитывается [15, 16]. Даже при включении в рассмотрение небольших деформаций валентных углов речь ведется о механизмах гибкости, которые принято называть структурными. Оценка

степени свернутости цепи с такими механизмами гибкости в равновесном состоянии представляет статистическую задачу, которая решается относительно просто [17]. Однако результаты расчета следует рассматривать как оценочные, поскольку любое уточнение структурных параметров (валентных углов и т.д.) сильно влияет на искомые характеристики (сравним, например, расчетные значения $A = 6.50$ и 4.68 нм, полученные для цепи одного полимера (ППОД) в работах [17] и [10]).

Задача априорного расчета иных механизмов гибкости, связанных со специфическими взаимодействиями ближайших соседних элементов цепи (диполь-дипольными, электростатическими и т.п.), много сложнее. Даже незначительная модификация химической структуры может приводить к нарушению ближнего порядка элементов цепи и, как следствие, к такому нарушению близкодействий (например, сопряженности цепи), которое порождает немонотонное изменение гибкости полимерной цепи.

В этом плане установленная в настоящей работе аддитивность гибкости цепи сополимера *пара*- и *мета*-изомеров фениленоксациазола может трактоваться как свидетельство того, что структурный механизм гибкости изолированной макромолекулы является определяющим для гетероциклических полимеров подобного типа; для гомополимеров сходный вывод был получен нами ранее [14]. Иные типы близкодействия, которые могут быть существенными в блочном состоянии [3], в растворе обсуждаемых полимеров не проявляются. Определенную роль в ослаблении данных взаимодействий (кроме удаленности макромолекул в растворе друг от друга) может играть и специфический растворитель – концентрированная серная кислота.

Авторы выражают благодарность Е. Лейбнику за предоставление части образцов сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Погодина Н.В., Старченко Л.В., Цветков В.Н., Кудрявцев Г.И., Волохина А.В., Лукашева Н.И., Калмыкова В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1467.
3. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Грибова И.А., Краснов А.П., Шеина В.Е., Лиознов Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 748.
4. Погодина Н.В., Старченко Л.В., Поживилко К.С., Калмыкова В.Д., Куличихина Т.А., Волохина А.В., Кудрявцев Г.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2185.
5. Ueda M., Sugita H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 1. P. 159.
6. Schulz B., Brehmer L. // Polym. Mater. Encyclopedia / Ed. by Salamone J. C. New York: CRC Press, 1996. V. 7. P. 5595.
7. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Гармонова Т.И., Черкасов В.А., Лейбниц Е., Шульц Б. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 123.
8. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Хохлов К.С. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 5. С. 208.
9. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
10. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Schulz B. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1118.
11. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
12. Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2171.
13. Kuhn W., Kuhn H., Buchner P. // Ergebni. exakt. Naturwiss. 1951. B. 25. № 1. S. 1.
14. Лавренко П.Н., Андреева К.А., Стрелина И.А., Гармонова Т.И., Schulz B. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1027.
15. Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 2. С. 455; А. 1977. Т. 19. № 1. С. 54.
16. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
17. Pavlova S.S.A., Ronova I.A., Timofeeva G.I., Dubrovina L.V. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1993. V. 31. № 8. P. 1725.

Flow Birefringence and Optical Anisotropy of Copolymers of *para*- and *meta*-Phenylene-1,3,4-oxadiazoles

P. N. Lavrenko*, I. A. Strelina*, O. V. Okatova*, and B. Schulz**

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

** Institut für Dünnenschichttechnologie und Mikrosensorik. V.,
Kantstrasse 55, D-14513 Teltow, Germany

Abstract—For a series of copolymers of aromatic *para*- and *meta*-1,3,4-oxadiazoles with a variable content of the components, the flow birefringence (the Maxwell effect) and orientation of macromolecules in sulfuric acid solutions were studied. Based on hydrodynamic data, the molecular masses of the copolymers and the related homopolymers lie in the range $(25\text{--}33) \times 10^3$, which corresponds to the number of segments in a molecular chain ranging from 19 to 21. Comparison of the dynamooptical data obtained for the copolymers and homopolymers indicates that the dependence of flow birefringence on the molar composition of the copolymer follows the additivity law of the chain flexibility mechanisms.