ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXV 1983 № 8

УДК 541.64:535.557:546.226

О КОНФОРМАЦИИ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА В ОРГАНИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ И КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ ПО ДАННЫМ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОТОКЕ

Штенникова И. Н., Гармонова Т. И.

В широком диапазоне молекулярных масс ($M=(0{,}2-7{,}5)\cdot10^4$) исследовано двойное лучепреломление в потоке $[n]/[\eta]$ и углы ориентации $[\chi/g]$ молекул полиамидбензимидазола в ДМАА. Проведено сопоставление оптических и конформационных свойств молекул полиамидбензимидазола в двух растворителях: ДМАА и концентрированной серной кислоте. Показано, что конформация молекул полиамидбензимидазола (конформация кинетически жесткого клубка) практически одинакова в обоих растворителях. Это означает, что в процессе формирования конформации макромолекул ароматических полиамидов в серной кислоте протонизация молекул, если она и есть, решающей роли не играет.

При изучении свойств молекулярных растворов ароматических полиамидов в концентрированной серной кислоте часто возникает вопрос о роли и влиянии на жесткость цепи протонизации исследуемых макромолекул в сильно протонирующем растворителе [1].

Большинство из исследованных ароматических полиамидов [2—5] образует молекулярные растворы только в серной кислоте. Недавно полученный гетероциклический полиамид [6] — полиамидбензимидазол (**ПАБИ**) — растворяется не только в серной кислоте, но и в некоторых органических растворителях: ДМАА, ДМСО. Эта существенная особенность данного гетероциклического полиамида позволяет провести на молекулярном уровне сравнительное изучение конформации молекул ПАБИ в столь различных растворителях, как концентрированная серная кислота и ДМАА. В качестве основного метода исследования выбран метод двойного лучепреломления в потоке, поскольку, как было показано в ряде работ [7, 8], свойством, наиболее чувствительным к изменению конформации молекулы, является ее оптическая анизотропия.

Динамическое двойное лучепреломление образцов и фракций ПАБИ измеряли в хромированном металлическом приборе с внешним ротором [9], высота которого $6\cdot10^{-2}$ м, зазор между ротором и статором $0{,}033\cdot10^{-2}$ м. В качестве растворителя использовали ДМАА с плотностью $\rho=0{,}937\cdot10^3$ кг/м^3 и вязкостью $\eta_0=1{,}08\cdot10^{-3}$ кг/м·с. Все экспериментальные данные получены при 21°.

Двойное лучепреломление Δn измеряли на той же оптической установке, на которой ранее проводили измерения Δn ПАБИ в серной кислоте [10]; измерения Δn проводили в области градиента скорости $g\leqslant2000$ с$^{-1}$ (т. е. в пределах ламинарного потока) и в широкой области концентраций полимера $c=0{,}6-0{,}03$ кг/м^3.

Характеристические величины двойного лучепреломления в потоке $[n]=\lim\limits_{\substack{c\to0\\g\to0}}(\Delta n/gc\eta_0)$ определяли графически.

Характеристические вязкости $[\eta]$ фракций ПАБИ в ДМАА, измеренные в капиллярном вискозиметре со временем течения растворителя 103 с, приведены в табл. 1. В третьем столбце таблицы представлены величины приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ фракций ПАБИ в ДМАА.

Ход зависимости угла ориентации α двулучепреломления от градиента скорости g для ряда фракций ПАБИ в ДМАА приведен на рис. 1; на графике нанесены экспериментальные данные для разных фракций в области малых концентраций полимера, кроме фракции 2, представленной в более широком диапазоне концентраций.

На рис. 2 представлены зависимости величин $(\chi/g)_{g\to0}=\left(\frac{45°-\alpha}{g}\right)$ от концентрации раствора c, экстраполяция которых на $c\to0$ позволяет определить характе-

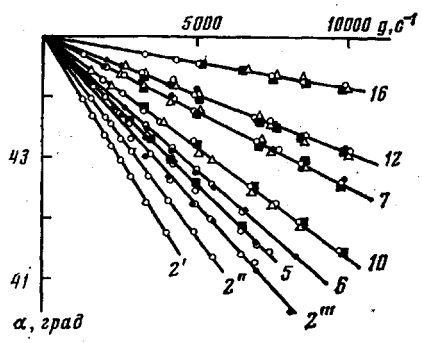

Рис. 1

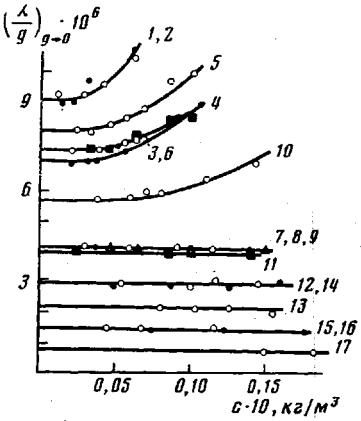

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость угла ориентации α от градиента скорости потока g для ряда фракций ПАБИ при различных концентрациях растворов. Номера прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1. Для фракции *16* приведены измерения в интервале концентраций 0,4–1, для фракции *12* – 0,3–1,7, для фракции *7* – 0,3–1,4, для фракции *10* – 0,3–1, для фракции *6* – 0,2–0,3, и для фракции *5* – 0,3–0,6 кг/м³; c=0,8 (*2'*); 0,65 (*2''*); 0,1–0,3 кг/м³ (*2'''*)

Рис. 2. Зависимость величины $(\chi/g)_{g\to 0}$ от концентрации раствора c для ряда фракций ПАБИ в ДМАА. Номер у кривой соответствует номеру фракции в табл. 1

ристические значения углов ориентации $[\chi/g]=\lim\limits_{\substack{g\to 0\\ c\to 0}}\left(\frac{45°-\alpha}{g}\right)$. Величины $[\chi/g]$ также приведены в табл. 1.

ММ исследованных фракций в ДМАА были определены в другой работе [11] по измерениям коэффициентов диффузии, седиментации и характеристических вязкостей (они представлены во втором столбце табл. 1).

Влияние природы и термодинамического качества растворителя на размеры и конформационные свойства макромолекул изучали для большого числа различных полимеров. Было показано, что для гибких полимерных молекул термодинамические свойства растворителя существенно сказываются на размерах молекулы, тогда как ее сегментная оптическая анизотропия не зависит от эффектов исключенного объема [12, 13].

Для жесткоцепных макромолекул экспериментально установлено [14] и теоретически показано [15] слабое влияние термодинамического ка-

Таблица 1

Оптические и гидродинамические характеристики фракций ПАБИ в ДМАА

Фракция, №	$[\eta]\cdot 10$	$M\cdot 10^{-4}$	$\frac{[n]}{[\eta]}\cdot 10^{6}$	$[\chi/g]\cdot 10^{6}$	G	Фракция, №	$[\eta]\cdot 10$	$M\cdot 10^{-4}$	$\frac{[n]}{[\eta]}\cdot 10^{6}$	$[\chi/g]\cdot 10^{6}$	G
1	6,7	6,43	280	9,0	0,57	11 *	4,0	2,80	230	4,0	0,80
2	6,2	3,58	275	9,0	0,80	12	3,9	2,80	255	2,9	0,60
3	6,1	5,38	250	7,3	0,50	13	3,5	1,74	246	2,2	0,80
4	6,1	4,96	275	7,0	0,52	14 *	3,4	2,05	260	2,8	0,91
5 *	6,0	5,38	250	8,0	0,56	15	2,7	2,31	260	1,4	0,51
6	6,4	7,50	280	7,3	0,38	16	2,7	2,80	260	1,4	0,48
7	4,5	3,30	270	4,2	0,57	17 *	1,4	1,14	243	0,8	0,68
8	4,4	3,45	280	4,1	0,60	18 *	0,5	0,51	161	–	–
9	4,4	3,65	230	4,0	0,57	19	0,3	0,42	114	–	–
10 *	4,1	3,85	220	5,7	0,80	20	0,2	0,18	73	–	–

* Нефракционированные образцы.

чества растворителя и эффекта исключенного объема на размеры молекул и характеристическую вязкость их растворов.

Однако для некоторых жесткоцепных макромолекул природа растворителя может существенно изменять конформацию молекулы. Например, дихлоруксусная кислота разрушает внутримолекулярные водородные связи, стабилизирующие спиральную конформацию макромолекул некоторых полипептидов [7, 8]. При этом конформационном превращении характеристическая вязкость полимера изменяется в 2–3 раза, а оптическая анизотропия молекулы падает на два порядка [7].

В потоке растворов ПАБИ в ДМАА наблюдается большое по величине и в соответствии с химическим строением полимера (оптически анизотропные циклы включены в основную цепь [9, 14]) положительное по знаку двойное лучепреломление. Специальные измерения двойного лучепреломления показали, что растворы ПАБИ в ДМАА, как и в концентрированной серной кислоте, молекулярны и стабильны во времени.

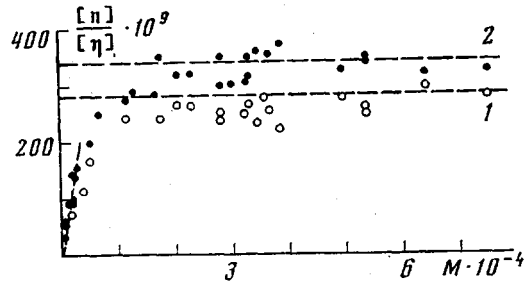

Рис. 3. Зависимость величин [n]/[η] от ММ для фракций ПАБИ и ДМАА (*1*) и в концентрированной серной кислоте [10] (*2*)

На рис. 3 показано, что наблюдаемые в ДМАА величины [n]/[η] (кривая *1*) в области малых ММ существенно зависят от M аналогично подобной зависимости для ПАБИ в серной кислоте (кривая *2*) [10]. Это является качественным показателем того, что конформации молекул ПАБИ в рассматриваемых растворителях близки.

Увеличение отношения [n]/[η] с ростом ММ и насыщение зависимости [n]/[η] от M в области больших ММ в соответствии с теорией работы [16] иллюстрирует изменение конформации молекулы от палочкообразной до гауссова клубка с увеличением длины цепи. Асимптотический предел зависимости [n]/[η] от ММ для кинетически жестких цепных молекул [16]

$$([n]/[\eta])_\infty = B\beta_м M_s \delta_m \qquad (1)$$

$$\beta_м = \Delta a / M_0$$

$$M_s = M_0 S$$

$$B = \frac{4\pi(n^2+2)^2}{45nkT}, \qquad (2)$$

где B — оптический множитель; n — показатель преломления растворителя; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; $\beta_м$ — оптическая анизотропия полностью выпрямленной молекулярной цепи, приходящаяся на единицу ее ММ; M_s — ММ сегмента, M_0 — ММ мономерного звена; δ_m — предельное значение функции $\delta(x)$, аналитически представленной и табулированной в работе [16]; $x=2L/A$ (L — контурная длина цепи, A — длина сегмента Куна); s — число мономерных звеньев в сегменте Куна.

Показатели преломления ДМАА и серной кислоты близки: $n^{21°}_{ДМАА}$ 1,437, $n^{21°}_{H_2SO_4}$ 1,430. Близки также и инкременты показателей преломления dn/dc систем полимер — растворитель; dn/dc в ДМАА — 0,29±0,02 и в концентрированной серной кислоте — 0,28±0,02 [11]. Поэтому вклады, вносимые

в измеряемое двойное лучепреломление эффектом формы [9], в обоих растворителях одинаковы, а коэффициенты B в формуле (2) отличаются менее чем на 5—6%. Собственную анизотропию мономерного звена ПАБИ в этих растворителях также следует считать одинаковой.

Сопоставление предельных величин $([\eta]/[\eta])_\infty$ в ДМАА и концентрированной серной кислоте показывает, что $([\eta]/[\eta])_\infty$ в серной кислоте на 20% больше величины $([\eta]/[\eta])_\infty$ в ДМАА. Это означает, что величина равновесной жесткости в ДМАА несколько меньше, чем в серной кислоте, и определяется числом мономерных звеньев в сегменте ($S\approx21$). Соответственно длина сегмента Куна для ПАБИ в ДМАА составляет 420 Å. Аналогичный результат получается и при совмещении теоретической и экспериментальной зависимостей относительного двойного лучепреломления

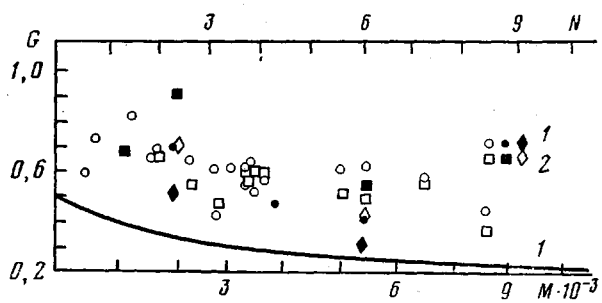

Рис. 4. Зависимость коэффициентов G в уравнении (3) для различных фракций ПАБИ в ДМАА (*1*) и в концентрированной серной кислоте (*2*) от ММ и числа сегментов Куна N. Темные точки — нефракционированные образцы, ромбы — образцы с поправкой на полидисперсность по уравнению (4); сплошная теоретическая кривая взята из работы [18]

$([\eta]/[\eta])/([\eta]/[\eta])_\infty$ от x в ДМАА. Как и для фракций ПАБИ в серной кислоте [10], это совмещение дает величину $S=23\pm2$, что соответствует экспериментальной величине анизотропии мономерного звена $\Delta a=(280\pm20)\cdot10^{-31}$ м^3. Такая оценка показывает, что величины равновесной жесткости молекул ПАБИ и величины Δa в двух растворителях близки. Следовательно, конформация молекул ПАБИ не претерпевает существенных изменений в столь различных растворителях, как ДМАА и концентрированная серная кислота.

Этот вывод подтверждается также и при сопоставлении характеристических углов ориентации $[\chi/g]$ в этих растворителях.

Согласно существующим теориям, величина $[\chi/g]$ связана с ММ и характеристической вязкостью соотношением

$$[\chi/g]=GM[\eta]\eta_0/RT, \qquad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. Коэффициент G в этом соотношении зависит от кинетических свойств частиц, моделирующих макромолекулы [17, 18].

На рис. 4 сопоставлены значения коэффициентов G молекул ПАБИ в двух растворителях в исследованной области ММ. Экспериментальные данные показывают, что коэффициенты G, а следовательно, величины $D_r\eta_0$ одинаковы в обоих растворителях. Это означает, что особенности конформации молекул ПАБИ, определяющие ее вращательное трение в потоке D_r, степень протекания молекулярного клубка в обоих растворителях одинаковы.

Следует отметить при этом, что общий характер зависимости параметра G от ММ (числа сегментов Куна $N=L/A$) соответствует теоретически предсказываемому изменению G в широком диапазоне конформаций молекулы (рис. 4, кривая *1*) [18]. Однако в обоих растворителях в исследуемой области $N(M)$ величины G молекул ПАБИ лежат выше теоретической кривой *1* [18]. Повышенное значение коэффициента G может быть обусловлено полидисперсностью исследуемых образцов и фракций ПАБИ, а также кинетической жесткостью изучаемых макромолекул.

Из представленных на рис. 4 экспериментальных точек видно, что нет различия в отклонении от общей совокупности точек величин G для нефракционированных образцов и фракций (нефракционированные образцы отмечены темными точками). Последнее побуждает рассматривать эти отклонения как результат погрешности эксперимента. Для двух образцов 5 и 14, полидисперсность которых охарактеризована отношением $w=M_w/M_n=1{,}16$, было учтено влияние полидисперсности по методу, предложенному в работе [19]

$$[\chi/g]=(p/w)G^{*}\frac{M[\eta]\eta_0}{RT} \qquad (4)$$

Параметр полидисперсности (p/w), зависящий от показателя степени α в уравнении Марка — Куна, рассчитан для распределения Шульца — Зимма

Таблица 2

Степень полидисперсности и коэффициент G для образцов ПАБИ в двух растворителях

Образец, №	$M\cdot10^{-4}$	$w=\frac{M_w}{M_n}$	$[\chi/g]\cdot10^6$	p/w	G	G^*	$[\chi/g]\cdot10^5$	p/w	G	G^*
			ДМАА				серная кислота			
5	5,38	1,16	8,0	1,301	0,56	0,43	10,0	1,363	0,42	0,31
14	2,05	1,16	2,8	1,301	0,91	0,70	3,0	1,363	0,71	0,52

и равен для исследуемых образцов 1, 3. В табл. 2 приведены значения параметра G^* с учетом поправки на полидисперсность для двух образцов ПАБИ в ДМАА и серной кислоте. Из рис. 4 видно, что и с учетом этой поправки коэффициенты G^* и в области малых N лежат выше, чем теоретические значения G для кинетически гибких молекулярных цепей. Полученные коэффициенты G для фракций и нефракционированных образцов ПАБИ в пределах погрешности эксперимента лежат в области значений G, предсказываемых для кинетически жесткого гауссова клубка: предельное значение G для кинетически жесткого гауссова клубка при сильном гидродинамическом взаимодействии составляет 0,52 и при слабом гидродинамическом взаимодействии — 0,66. На основании полученных для молекул ПАБИ результатов можно полагать, что повышенные значения параметра G в уравнении (3) — не только проявление полидисперсности макромолекул, а отражение кинетической жесткости молекул изучаемого полиамида.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных, полученных методом двойного лучепреломления в потоке и характеризующих как равновесную, так и кинетическую жесткость молекул ПАБИ, показывает, что конформация молекул (конформация кинетически жесткого клубка) практически одинакова в обоих растворителях. Это дает возможность сделать вывод о том, что в процессе формирования конформации макромолекул ароматических полиамидов в серной кислоте протонизация молекул, если и имеет место, решающей роли не играет. Специфика конформации молекул ароматических полиамидов, определяющая их уникальные технологические и физические свойства, создается основными особенностями строения мономерного звена молекулы: *транс*-конфигурацией амидной группы и *пара*-положением ароматического цикла [20].

В заключение авторы выражают искреннюю признательность В. Н. Цветкову за ценные замечания при обсуждении результатов данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Saunders P. R.* J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 8, p. 3755.
2. *Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Штенникова И. Н., Пекер Т. В., Захарова Э. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В.* Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 5, с. 1126.
3. *Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Пекер Т. В., Кудрявцев Г. И., Волохина А. В., Калмыкова В. Д.* Докл. АН СССР, 1976, т 231, № 6, с. 1373.

4. *Цветков В. Н., Михайлова Н. А., Новаковский В. Б., Волохина А. В., Раскина А. Б.* Высокомолек. соед. А., 1980, т. 22, № 5, с. 1028.
5. *Cvetkov V. N., Stennikova I. N., Lavrenko P. N., Kolbina G. F., Okatova O. V., Rafler G., Reinisch G.* Acta Polymerica, 1980, B.31, № 7, S. 434.
6. *Романова Т. А., Левитес Л. М., Шаблыгин М. В., Богданов М. Н., Кудрявцев Г. И.* Хим. волокна, 1980, № 2, с. 27.
7. *Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Пирогова Г. Ф.* Высокомолек. соед. А., 1967, т. 9, № 8, с. 1583.
8. *Tsvetkov V. N., Rjumtsev E. I., Shtennikova I. N., Pogodina N. V., Peker T. V.* Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 4, p. 315.
9. *Цветков В. Н.* Успехи физ. наук, 1963, т. 81, вып. 1, с. 51.
10. *Штенникова И. Н., Пекер Т. В., Гармонова Т. И., Колбина Г. Ф., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н.* Высокомолек. соед. А., 1981, т. 23, № 11, с. 2510.
11. *Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Новаковский В. Б., Бушин С. В., Диденко С. А., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1959.
12. *Цветков В. Н., Бычкова В. Е., Саввон С. М., Некрасов И. К.* Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 9, с. 1407.
13. *Цветков В. Н., Любина С. Я.* Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 1, с. 75.
14. *Цветков В. Н.* Успехи химии, 1969, т. 38, № 9, с. 1674.
15. *Yamakawa H., Stockmayer W. H.* J. Chem. Phys., 1972, v. 57, № 43, p. 2839.
16. *Цветков В. Н.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2066.
17. *Tsvetkov V. N., Andreeva L. N.* Advances Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 128.
18. *Noda J., Hearst J. E.* J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 6, p. 2342.
19. *Daum U.* J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 1, p. 141.
20. *Цветков В. Н.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2171.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 9.II.1982

ON THE CONFORMATION OF AROMATIC POLYAMIDE IN ORGANIC SOLVENT AND CONCENTRATED SULFURIC ACID ACCORDING THE DATA OF FLOW BIREFRINGENCE

Shtennikova I. N., Garmonova T. I.

Summary

Flow birefringence $[n]/[\eta]$ and orientation angles $[\chi/g]$ of polyamidebenzimidazol molecules in DMAA have been studied in the wide range of molecular masses: $(0.2\text{-}7.5)\cdot 10^4$. The optical and conformational properties of polymer molecules in DMAA and concentrated sulfuric acid are compared. The conformation of this polymer (kinetically rigid coil) is shown to be practically the same in both solvents. This fact points out the practical absence of the significant role of protonization of molecules during the process of formation of conformations of aromatic polyamides macromolecules in sulfuric acid.