

**К ОЦЕНКЕ ЖЕСТКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ
ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛА В РАСТВОРАХ**

*Смирнова В. Н., Прозорова Г. Е., Иовлева М. М.,
Папков С. П.*

Полиамидбензимидазол (ПАБИ) принадлежит к классу ароматических полиамидов. Растворение полимеров этого класса соединений происходит, как правило, в растворителях, в которых наблюдали сильное взаимодействие полимера с растворителем, по своему характеру приближающееся к химическому. В результате такого взаимодействия в растворах могут образовываться комплексы полимера с растворителем. Такие комплексы в некоторых случаях способны даже к кристаллизации, т. е. к выделению в виде кристаллосольватов [1–4]. Например, ПАБИ образует кристаллосольват с N-метилцирролидоном [5]. В других же случаях выделение комплексов в виде кристаллосольватов не наблюдается и они сохраняются в растворенном состоянии вплоть до повышенных температур, при которых, как правило, происходит разрушение комплексов.

Естественно, что комплексообразование в растворах может оказывать влияние и на некоторые молекулярные характеристики полимеров, определяемые в растворах. Это должно относиться, в частности, к ПАБИ. Одной из важных молекулярных характеристик ароматических полиамидов, в том числе и ПАБИ, является жесткость макромолекулы. В связи с этим цель данной работы сводится к попытке оценить жесткость (величину сегмента Куна) макромолекул ПАБИ с учетом и без учета специфического взаимодействия с растворителем, т. е. комплексообразования.

В соответствии с этим для нескольких образцов ПАБИ в растворах были определены по светорассеянию ММ и радиусы инерции. Полученные данные приведены в табл. 1. Образец 1 исследовали, изменяя температуру и растворитель. Полученные данные показывают, что для одного и того же образца ПАБИ (образец 1) наблюдается различие в величинах ММ, найденных с использованием разных растворителей. Принимая во внимание, что ассоциация в этих растворах отсутствует [6], это различие можно связать с образованием комплексов полимера с растворителем, в которых разные растворители участвуют в различных соотношениях. Наблюдаемую здесь (табл. 1) и отмеченную ранее в работе [7] температурные зависимости молекулярных характеристик ПАБИ также можно объяснить наличием в этих системах комплексов, способных полностью или частично разрушаться при повышенных температурах. Особенно заметно изменяется ММ с температурой при использовании сернокислотного растворителя. Вероятно, в качестве ММ полимера, не сольватированного растворителем, резонно рассматривать \bar{M}_w , найденную при 80° в серной кислоте. Этой \bar{M}_w соответствует степень полимеризации $n=85$. Исходя из $n=85$ и \bar{M}_w образца 1, определенной при 20°, можно рассчитать ММ звена комплекса ПАБИ с серной кислотой. Она составляет 560. С учетом этой величины и значений ММ полимера, определенных в H₂SO₄ при 20°, рассчитали степень полимеризации (n_k в табл. 1) для образцов 2–4. Для образца 1 во всех исследованных случаях n_k имеет одно и то же значение, равное n в серной кислоте при 80°.

Располагая данными о \bar{M}_w (или n), радиусе инерции $\langle \bar{R}^2 \rangle^{1/2}$, массе мономерного звена M_0 и проекции длины звена на ось цепи λ_0 и моделируя макромолекулу ПАБИ как персистентную цепь, можно рассчитать сегмент Куна по формуле

$$\langle \bar{R}^2 \rangle = \left(\frac{A}{2} \right)^2 \left[\frac{x}{3} - 1 + \frac{2}{x} - \frac{2}{x^2} (1 - e^{-x}) \right]$$

$$\text{где } x = \frac{2L}{A}, \quad L = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \lambda_0 = n \lambda_0, \quad L - \text{контурная длина, } A - \text{сегмент Куна.}$$

Для расчетов сегмента A по приведенной формуле был использован графический метод, в котором положение экспериментальных точек сравнивается с теоретическими кривыми зависимости $\langle R^2 \rangle^{1/2} = f(n)$ при различных значениях A [8]. Теоретические кривые были построены на основе рассчитанных по приведенной выше формуле значений $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ при заданных n и A (табл. 2).

На рисунке представлены теоретические кривые с точками, соответствующими экспериментальным данным, полученным из значений \bar{M}_w и $\langle R^2 \rangle^{1/2}$, определенных методом светорассеяния при 20° без учета комплексообразования. Как видно, сегмент Куна ПАБИ в этом случае получается аналогично работам [9, 10] равным $(250 \pm 50) \text{ \AA}$.

Если учесть поправку на комплексообразование, т. е. исходить из степени полимеризации, равной 85, что отвечает реальному значению ММ при 80° и радиусу инерции 260 \AA , то жесткость ПАБИ будет определяться величиной сегмента Куна, равной $(400 \pm 50) \text{ \AA}$. Как видно из рисунка, такие же значения сегмента Куна получаются и для образцов 2–4 при использовании для них данных по n_k (табл. 1).

Аналогичным образом проведенные расчеты для ПАБИ в растворах в ДМАА дают довольно близкие значения сегмента Куна при 20 и 80° . Они находятся в пределах $(250 \pm 50) \text{ \AA}$. Другими словами, если комплекс ПАБИ с ДМАА и образуется, то практически не оказывает влияния на определение молекулярных характеристик ПАБИ в растворах.

Теоретические кривые, представляющие зависимости радиуса инерции от степени полимеризации ПАБИ при значениях сегмента Куна 200 (I), 250 (II), 300 (III), 400 (IV), 500 \AA (V), и экспериментальные значения, полученные в H_2SO_4 без учета (1) и с учетом комплексообразования (2), в ДМАА при 20 (3) и 80° (4)

Существенное различие в значениях сегмента Куна ПАБИ, найденное в H_2SO_4 с учетом комплексообразования, и в ДМАА хорошо согласуется с различием в способности растворов ПАБИ в H_2SO_4 и в ДМАА переходить

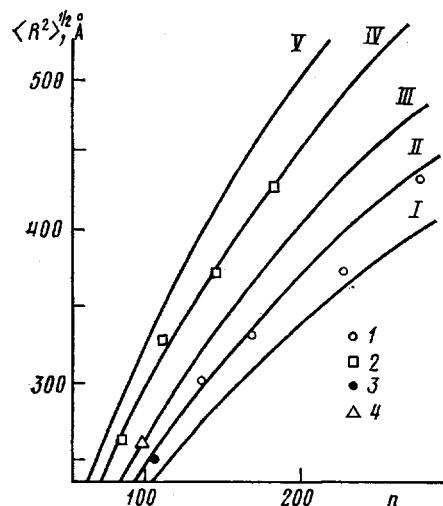


Таблица 1

Молекулярные характеристики образцов ПАБИ

Образец, №	Растворитель	T°	$M_w \cdot 10^{-4}$	n	$\langle R^2 \rangle^{1/2}, \text{ \AA}$	n_k
1	ДМАА	20	3,8	107	250	85
1	ДМАА	80	3,4	96	260	85
1	H_2SO_4	20	4,8	135	300	85
1	H_2SO_4	80	3,0	85	260	85
2	H_2SO_4	20	10,0	282	430	182
3	H_2SO_4	20	8,2	230	370	148
4	H_2SO_4	20	6,0	169	330	109

в жидкокристаллическое состояние. В частности, растворы ПАБИ в ДМАА не становятся жидкокристаллическими даже при 20%-ной концентрации. При достижении таких концентраций ПАБИ в сернокислотных растворах

наблюдается переход в жидкокристаллическое состояние [11]. Такое различие в поведении растворов вполне может быть обусловлено отличающимися значениями жесткости и соответственно сегмента Куна ПАБИ (250 и 400 Å) в ДМАА и H_2SO_4 , найденными с учетом комплексообразования, т. е. специфической сольватации молекул ПАБИ серной кислотой. Значения же сегмента Куна ПАБИ в серной кислоте и в ДМАА, найденные без поправки на присоединенный растворитель, совпадают. Это об-

Таблица 2

Данные для построения расчетных зависимостей $\langle R^2 \rangle^{1/2} = f(n)$

$M_w \cdot 10^{-4}$	n	$\langle R^2 \rangle^{1/2}$ (Å) при A (Å)					
		L *, Å	200	250	300	400	500
1	28	508	101	107	113	124	136
2	56	1016	162	175	185	202	215
2,5	70	1270	187	200	216	237	253
3	85	1524	206	224	242	269	288
4	113	2032	246	266	289	323	349
5	141	2540	277	303	330	372	405
7,5	212	3807	344	380	412	465	515
10	282	5080	404	442	485	550	606

* Для расчета L принято $\lambda_0 = 18$ Å, $M_0 = 354$.

стоятельство явно не коррелирует с отмеченным выше различием в отношении жидкокристаллического состояния этих систем.

Таким образом, если в растворах, в которых не наблюдается образование аддитивных соединений полимера с растворителем, определение жесткости (по сегменту Куна) макромолекул полимера можно проводить традиционными методами, то в сернокислотных растворах ПАБИ и подобных им системах при определении молекулярных характеристик представляется необходимым учитывать комплексообразование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Panar M., Beste L. F. Polymer Preprints, 1976, v. 17, № 1, p. 65.
2. Иовлева М. М., Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2092.
3. Baird D. G., Smith J. K. J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed., 1978, v. 16, № 1, p. 61.
4. Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 233.
5. Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Платонов В. А., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Милькова Л. П., Авророва Л. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 832.
6. Битовская 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.
7. Прозорова Г. Е., Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Токарев А. В., Авророва Л. В., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 134.
8. Arpin M., Strazielle C. Makromolek. Chem., 1976, v. 177, p. 581.
9. Окатова О. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1981, с. 19.
10. Иовлева М. М., Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н. Высокомолек. соед., 1983, т. 24, № 1, с. 15.
11. Шаблыгин М. В., Белоусова Т. А., Никитина О. А., Бондарева Л. В., Бондаренко О. А., Волохина А. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1229.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
25.VI.1982