

УДК 541.64:535.557

**ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ
И РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ
ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛОВ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

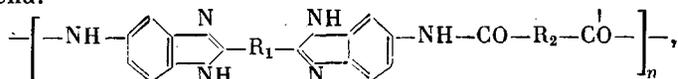
*Павлов Г. М., Козлов А. Ч., Яковлев С. М., Усова С. В.,
Эфрос Л. С.*

Изучено двойное лучепреломление растворов образцов четырех полимеров класса полиамидбензимидазолов в H₂SO₄. По величине приведенного двойного лучепреломления проведена оценка равновесной жесткости A цепей, уменьшающаяся в 5 раз при замене в повторяющемся звене полимера двух фенильных циклов, находящихся в пара-положении (A-25 нм), на фенильные циклы в мета-положении (A-5,7 нм). Рассчитаны равновесные жесткости цепей в предположении полной свободы вращения и степени заторможенности вращения в цепях изученных полимеров.

Полимеры на основе бензимидазолов характеризует высокая термическая и термоокислительная стойкость [1-3], в результате чего возможно получение на их основе материалов с хорошими техническими свойствами. Однако сведений об их молекулярных характеристиках мало [4-8].

В данной работе для изучения конформации и равновесной жесткости молекул полиамидбензимидазолов (ПАБИА) использовано двойное лучепреломление в потоке (ДЛП) и вискозиметрия.

Изучали образцы ПАБИА, различающиеся способом включения бензольных циклов в цепь, со следующей химической формулой повторяющегося звена:



где R₁ и R₂ - *n*- или *m*-фенилен.

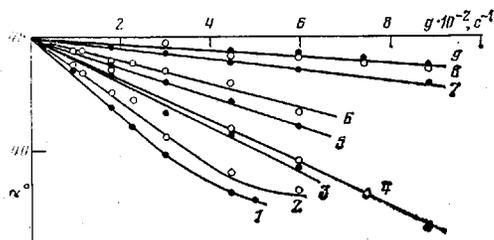


Рис. 1

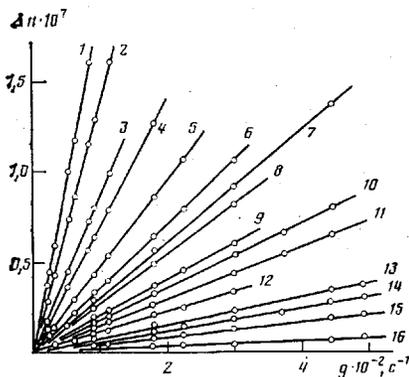


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость угла ориентации α от градиента скорости потока g для образцов (обозначения по табл. 1): 1 - II 1 (0,3); 2, 3 - I 1 (0,4; 0,1); 4 - II 2 (0,15), 5 - II 3 (2,2); 6 - IV 2 (0,9); 7 - I 5 (0,5); 8 - III 2 (2,8); 9 - IV 3 (0,9). В скобках даны концентрации полимера в кг/м³

Рис. 2. Зависимость величины ДЛП Δn от градиента скорости потока для растворов образцов: 1, 3 - I 1 (0,4; 0,2); 2, 5 - I 5 (1,3; 0,5); 4, 7, 10 - II 1 (0,7; 0,3; 0,2); 6 - III 3 (1,6); 8 - IV 2 (0,9); 9 - II 5 (0,2); 11 - I 2 (0,03); 12 - III 1 (0,3); 13 - II 10 (22,0); 14 - IV 3 (0,44); 15, 16 - IV 5 (1,0; 0,4)

Характеристическая вязкость и значения приведенного двойного лучепреломления образцов ПАБИА в H₂SO₄

R ₁ -R ₂	Обра- зец, №	[η]·10, м ³ /кг	[η]/[η]· 10 ³		R ₁ -R ₂	Обра- зец, №	[η]·10, м ³ /кг	([η]/[η])· 10 ³	
			м·с ² /кг					м·с ² /кг	
I пара пара	1	6,8	260	300	II пара мета	1	4,2	100	100
	2	5,6	285	310		2	3,1	100	—
	3	4,6	305	270		3	2,5	110	80
	4	4,0	275	280		4	1,2	95	—
	5	1,7	270	260		5	0,70	97	—
	6	0,68	195	180		6	0,50	95	85
IV мета мета	1	3,5	53	56		7	0,47	96	95
	2	2,1	61	59		8	0,40	75	—
	3	1,2	51	—		9	0,069	25	22
	4	0,95	59	56		10	0,058	26	22
	5	0,40	43	—	III мета пара	1	1,7	85	100
				2		1,4	95	—	
				3		1,4	96	—	
				4		1,2	94	87	

Полимеры, аналогично тому, как это было описано в работе [9], были получены низкотемпературной поликонденсацией 2,2'-м-фенилен-бис-(5-аминобензимидазола) или 2,2'-п-фенилен-бис-(5-аминобензимидазола) с дихлорангидридами соответственно изофталевой или терефталевой кислот в ДМАА, содержащем 3,0–3,5 вес.% LiCl. ДМАА подвергали вакуумной перегонке (влажность не превышала 0,08%). Хлорид лития марки х.ч. прокаливали при 350°. Дихлорангидрид терефталевой кислоты и дихлорангидрид изофталевой кислоты использовали без предварительной подготовки. Диамин перекристаллизовывали из ДМАА, сушили при 140–150° и остаточном давлении 1–3 гПа. Строение диаминов было подтверждено элементным анализом и данными ПМР-спектроскопии.

Образцы исследовали в 96%-ной H₂SO₄ (ρ₀=1,83·10³ кг/м³, η₀=22,1·10³ Па·с, n=1,430 при 21°). ДЛП изучали на установке с визуальной системой регистрации [10] с эллиптическим компенсатором толщиной 0,0087 λ_c в тефлоновом приборе с шириной зазора ΔR=0,48 мм и рабочей длиной ротора L=58 мм при комнатной температуре. λ_c=550 нм – длина волны света. Температура в повторяющихся опытах колебалась в пределах 21±4; в этом интервале была измерена температурная зависимость η₀, описываемая следующим уравнением: η₀⁻¹=9,167·10⁴ exp(-2,42·10⁴/RT). Изменения η₀ с температурой учитывали при расчете характеристического и приведенного значений ДЛП Δn/g(η-η₀)=[η]/[η], где Δn – величина измеряемого ДЛП; g – градиент скорости потока; η – вязкость раствора полимера; [η] – характеристическое значение ДЛП, [η] – характеристическая вязкость полимера. Последнюю измеряли в капиллярном вискозиметре со временем истечения растворителя τ₀=178 с. Значения [η] приведены в табл. 1, среднее значение параметра Хаггинса по всем изученным образцам k'=0,5±0,15. Образцы растворяли при комнатной температуре в течение 1–3 сут. Приготовленные растворы исследовали в течение 1–2 недель со дня их приготовления. В течение этого времени растворы практически стабильны.

Характер зависимости углов ориентации (рис. 1) и Δn (рис. 2) от градиента скорости свидетельствует о молекулярности исследованных растворов. Приведенные значения ДЛП [η]/[η] рассчитывали из независимых измерений характеристических значений ДЛП [η]=lim(Δn/gη₀) и [η]. В тех случаях, когда относительная

c→0

вязкость растворов η₀≥1,15, величины приведенного ДЛП вычисляли также по Петерлину [10] как Δn/g(η-η₀). Величины [η]/[η] и Δn/g(η-η₀) даны в табл. 1 и в пределах погрешности эксперимента совпадают друг с другом. Они определены с погрешностью в 7–10% и положительны по знаку.

Таблица 2

К расчету равновесной жесткости молекул ПАБИА по величинам приведенного двойного лучепреломления

Структура, №	R ₁	R ₂	([η]/[η]) _∞ ·10 ³ , м·с ² /кг	β·10 ²¹ , м ²	A·10 ¹⁰ , м
I	пара	пара	290±20	14,7	250
II	пара	мета	100±10	13,8	85
III	мета	пара	100±15	14,4	89
IV	мета	мета	60±5	14,8	57

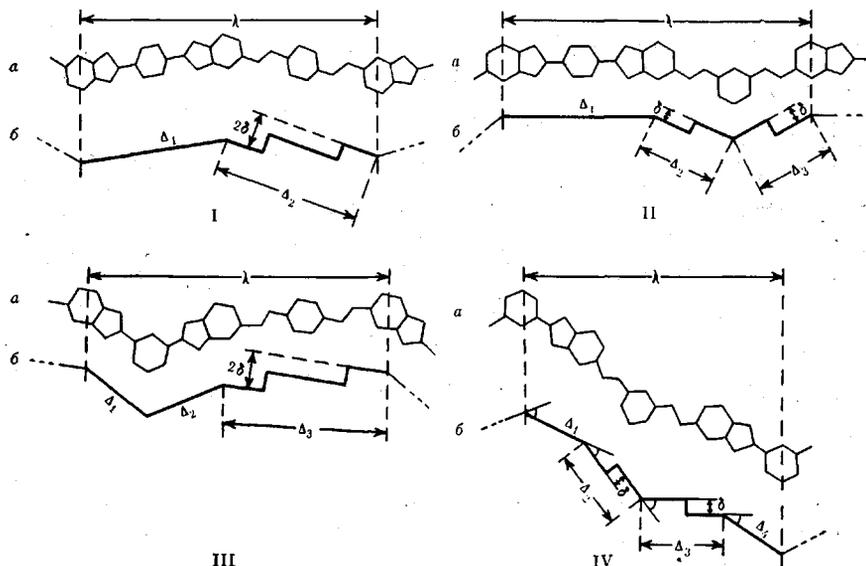


Рис. 3. Вытянутые конформации молекул ПАБИА (а) и соответствующие им сочленения виртуальных связей (б)

Анализ полученных экспериментальных данных (табл. 1) показывает, что для полимеров I, II и IV в широком интервале значений $[\eta]$ (т. е. MM) величины $[n]/[\eta]$ в пределах погрешности эксперимента не изменяются. Тем самым мы имеем возможность оценить предельные значения $([n]/[\eta])_{\infty}$ (табл. 2). Как будет следовать из дальнейшего, оценка величины $[n]/[\eta]$ для полимера III также соответствует насыщению, т. е. гауссовой области поведения макромолекулярных клубков. Величины $([n]/[\eta])_{\infty}$ прямо пропорциональны равновесной жесткости макромолекул, мерой которой является длина сегмента Куна A . Известно, что в области насыщения $([n]/[\eta])_{\infty}$ описывается формулой Куна [10, 11]

$$([n]/[\eta])_{\infty} = B\beta A \dots, \quad (1)$$

где $B = (4\pi/45kTn)(n^2 + 2)^2$; k — постоянная Больцмана; n — показатель преломления раствора; β — анизотропия единицы длины макромолекулы.

Равновесную жесткость цепей, моделирующих молекулы ПАБИА, выразим через жесткость эквивалентных цепей с полной свободой вращения

Таблица 3

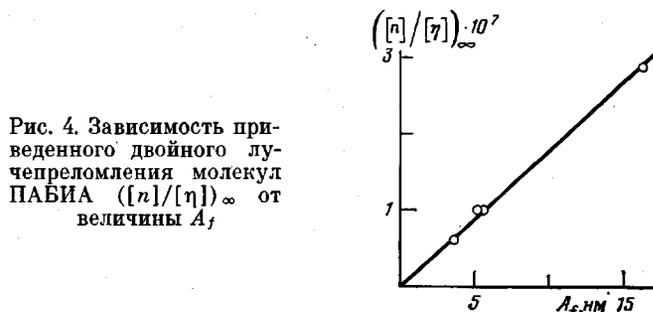
Углы сочленения виртуальных связей, длины виртуальных связей, сегмента Куна A_f при свободном вращении и повторяющегося звена λ молекул ПАБИА

Структура, №	Длины виртуальных связей Δ_i , и δ	Угол сочленения, град	$A_f \cdot 10^{10}$, м	$\lambda \cdot 10^{10}$ м
I	8,8	30	160	25
	9 (2δ)	30		
II	8,8	30	54	24,5
	4,5 (δ)	30		
	4,5 (δ)	60		
III	4,4	30	56	23,5
	4,4	60		
	9 (2δ)	30		
IV	4,4	60	36	21
	4,5 (δ)	30		
	4,5 (δ)	60		
	4,4	30		

вокруг связей, около которых вращение возможно A_f и степень заторможенности вращения σ , $A = \sigma^2 A_f$, тогда

$$([\eta]/[\eta])_{\infty} = B\beta\sigma^2 A_f$$

Рассчитаем величины A_f и проекции повторяющихся звеньев λ в предположении более вероятной *транс*-структуры амидной группы [4, 12]. Вытянутые конформации молекул ПАБИА представлены на рис. 3. При построении и расчетах все валентные связи в цепи приняты равными $l = 1,4 \cdot 10^{-10}$ м, а валентные углы 120° (кроме гетероцикла). Поскольку атомы азота в имидазольном цикле, по-видимому, равнозначны [13, 14], гетероцикл принимаем симметричным. Длины повторяющихся звеньев λ для структур указаны на рис. 3, а их численные значения приведены в табл. 3.



При расчете A_f молекулы моделируются эквивалентной цепью линейных отрезков (виртуальных связей), сочлененных под определенными углами γ_i и имеющими определенную длину Δ_i (рис. 3, табл. 3). Некоторые виртуальные связи Δ_i разделены связью длиной $\delta = 0,87l$ (или 2δ), вокруг которой вращение запрещено (соответствует связи CN в реальной цепи). Связи δ нормальны связям Δ_i . При имеющемся соотношении длин $\Delta/\delta \approx 5$ и при имеющихся углах сочленения нетрудно видеть [15, 16], что вкладом связей δ с ошибкой не выше 2% можно пренебречь. На основе длин связей Δ_i и углов γ_i , приведенных в табл. 3, были рассчитаны значения A_f по формуле [17]

$$A_f \lambda = (1 - \cos \gamma_1 \dots \cos \gamma_v)^{-1} \left[\sum_{\alpha=1}^v \Delta_{\alpha}^2 [1 + (\cos \gamma_1 \dots \cos \gamma_v)] + 2 \sum_{\alpha=1}^{v-1} \sum_{\beta>\alpha}^v \Delta_{\alpha} \Delta_{\beta} [(\cos \gamma_2 \dots \cos \gamma_{\beta-1}) + (\cos \gamma_{\beta} \dots \cos \gamma_v) (\cos \gamma_1 \dots \cos \gamma_{\alpha-1})] \dots \right] \quad (2)$$

На основе уравнения (2) можно учесть влияние на величину A_f различия в валентных углах при атомах углерода и азота амидной группы $\Delta\theta \approx 9^\circ \pm 3^\circ$ [4, 17]. При этом для полимеров и структур II, III и IV значения A_f изменяется менее чем на 2%, а для структуры I вместо $A_f = 172 \cdot 10^{-10}$ м получаем $A_f = 160 \cdot 10^{-10}$ м. Последнее значение приведено в табл. 2.

Зависимость $([\eta]/[\eta])_{\infty}$ от A_f в ряду рассматриваемых структур оказывается линейной (рис. 4), из этого следует, что $\beta\sigma^2 = 22,9 \cdot 10^{-21}$ м². Прежде всего оценим величины анизотропии единицы длины β_i . Величины $\beta = \Delta a/\lambda$ определяются в основном анизотропией бензольных колец и гетероциклов, входящих в повторяющиеся единицы цепи (Δa — оптическая анизотропия повторяющейся единицы). Оптическая анизотропия бензольного цикла Δa_c относительно центральной оси, лежащей в его плоскости, составляет $\Delta a_c = 30 \cdot 10^{-31}$ м³ [18]. Поскольку имидазольный цикл проявляет ароматические свойства [13, 14], анизотропия бензимидазольного цикла в первом приближении может быть принята равной анизотропии нафталинового цикла $\Delta a_n = 100 \cdot 10^{-31}$ м³ [18]. Кроме того, эффективная анизотропия повторяющейся единицы увеличивается в среде растворителя

за счет эффекта микроформы [10], который может быть учтен согласно работе [12]. Исходя из этих соображений, можно рассчитать на основе валентно-оптической схемы величины Δa и, следовательно, β . Рассчитанные величины β_i для структур рис. 3 практически совпадают. Это означает, что равновесная жесткость цепей ПАБИА уменьшается в 5 раз при замене в повторяющемся звене полимера двух фенильных циклов, находящихся в пара-положении (полимер I), на фенильные циклы в мета-положении (полимер IV). Кроме того, из рис. 4 следует, что степени заторможенности вращения σ также практически одинаковы в ряду рассматриваемых структур.

Не придавая количественного значения оценке β по валентно-оптической схеме, приведем тем не менее среднее значение $\beta = (17 \pm 1) \cdot 10^{-21} \text{ м}^2$ для четырех изученных структур.

Более достоверным способом оценки β является, по-видимому, оценка β из сравнения полимеров аналогичных структур, для которых β и λ известны. Сравним структуру полимера I со структурами поли-*n*-фенилентерфаламида (ПФТФА) [19] (соответствующие ему величины β_n и λ_n) и полиамидбензимидазола (ПАБИА (0), β , λ) [8]. Последний полимер, динамооптические свойства которого изучены в работе [8], имеет один бензимидазольный цикл в повторяющемся звене. Полимеры, с которыми проводится сравнение, были исследованы в H_2SO_4 , а величины β указанных полимеров взяты из работы [12]. Дальнейший по сравнению с работами [12, 20] учет полидисперсности по конформациям в ансамбле жесткоцепных молекул, проведенный в работе [21], оставляет без изменения величины β .

Сравнивая структуры полимера I с ПАБИА (0) и ПФТФА, можно записать $\beta_1 \lambda_1 = 2(\beta \lambda - \beta_n \lambda_n)$, что позволяет рассчитать β_1 . Аналогичным образом можно поступить для остальных полимеров, введя в рассмотрение также поли-*m*-фениленизофталамид (ПФИФА) [22]. Величины β_i , рассчитанные таким способом, приведены в табл. 2 и практически постоянны в ряду рассматриваемых структур, что согласуется с приведенной выше качественной оценкой. Количественной оценкой служила величина $\beta = 14,5 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2$. Из этого следует, что $\sigma^2 = 1,58$, а соответствующие им значения A приведены в табл. 2.

Полученные оценки равновесной жесткости свидетельствуют о том, что жесткость полимера I сравнима с жесткостью ПФТФА [23], поли-*n*-ароматических гетероамидов [21, 24]. Жесткость молекулярных цепей полимера IV близка к жесткости мета-ароматического полиамида ПФИФА [22, 25].

Поскольку длины жестких участков, на которые можно разбить повторяющиеся единицы полимера I и IV, в пределах одного полимера приблизительно равны (табл. 3), жесткости цепей полимеров II и III должны практически совпадать и могут быть оценены по правилу аддитивности гибкостей [12]. Тогда

$$(A_{II, III})^{-1} \approx 0,5(A_I)^{-1} + 0,5(A_{IV})^{-1}$$

Используя значения $A_I = 250 \cdot 10^{-10}$ и $A_{IV} = 57 \cdot 10^{-10}$ м, получаем $A_{II, III} = 93 \cdot 10^{-10}$ м, что удовлетворительно согласуется с величинами A_{II} и A_{III} , приведенными в табл. 2.

Как и для ароматических полиамидов, для ПАБИА равновесная жесткость цепей существенно зависит от способа включения бензольных колец в основную цепь. Величина равновесной жесткости молекул ПАБИА в основном определяется поворотом осей вращения в цепи, вносимого гетероциклами и *m*-фениленами.

Авторы благодарят И. М. Никифорова за любезно предоставленные диамины и Л. Н. Исайчеву, участвовавшую в измерениях двойного лучепреломления некоторых образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vogel H., Marvel C. S. J. Polymer Sci A-1, 1963, № 5, p. 1531.
2. Кудрявцев Г. И., Балаклеяева Л. Ф., Щеглинин А. М., Чижурина Л. В. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 12, с. 2205.
3. Arnold C. Jr. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1979, v. 14, № 2, p. 265.
4. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2171.
5. Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Смирнова В. Н., Иовлева М. М., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 48.
6. Kojima T., Yokota R., Kochi M., Kambe H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 8, p. 1673.
7. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окагова 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.
8. 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.
9. Серков А. Т., Глазунов В. Б., Комиссаров В. И., Серкова Л. А., Кулаков В. Н., Никифоров И. М., Толокнов Р. Е., Соколовский Б. М., Рассолов О. П. А. с. 664972 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1979, № 20, с. 92.
10. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
11. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. In: Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.: Wiley Intersci. Publ., 1974, p. IV-317.
12. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances in Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 95.
13. Иванский В. И. Химия гетероциклических соединений. М. Высшая школа, 1978, с. 151.
14. Пакегг Л. Основы современной химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1971, с. 168.
15. Vepoit H. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, № 3, p. 376.
16. Цветков В. Н., Коршак В. В., Штенникова И. Н., Раубах Х., Кронгауз Е. С., Павлов Г. М., Колбина Г. Ф., Цепелевич С. О. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 83.
17. Бириштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 54.
18. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 320 с.
19. 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.
20. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2079.
21. Цветков В. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 3, с. 670.
22. Цветков В. Н., Захарова Э. Н., Михайлова Н. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 6, с. 1365.
23. Лавренко П. Н., Окагова О. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 372.
24. Михайлова Н. А., Цветков В. Н., Новаковский В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 770.
25. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Павлов Г. М., Бушин С. В., Астапенко Э. П., Бойков А. А., Шильдаева Н. А., Диденко С. А., Малыченко Б. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2343.

Институт физики при Ленинградском
государственном университете им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
30.IV.1983

Ленинградский филиал Научно-исследовательского
и проектного института искусственного волокна

FLOW BIREFRINGENCE AND EQUILIBRIUM RIGIDITY OF SOME POLYAMIDOBENZIMIDAZOLS MOLECULES IN SULFURIC ACID

*Pavlov G. M., Kozlov A. N., Yakopson S. M.,
Usova S. V., Efros L. S.*

Summary

Birefringence of solutions of four polyamidobenzimidazols in H_2SO_4 has been studied. From the value of reduced birefringence the equilibrium rigidity A of polymer chains was evaluated which decreases from 25 nm for *para*-position of two phenyl cycles in the repeating unit to 5.7 nm for *meta*-position. The equilibrium rigidities of polymer chains were calculated with assumption about the total freedom of rotation as well as about degrees of retardation of rotation.