

УДК 541.64.539.199:532.77

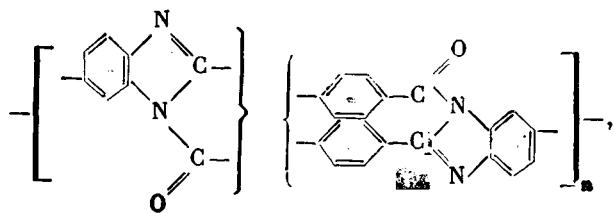
ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОВ В РАСТВОРЕ

*Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Коршак В. В.,
Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х.*

Измерены коэффициенты поступательной диффузии D и характеристическая вязкость $[\eta]$ семи образцов полинафтоиленбензимидазола в серной кислоте. По экспериментальным значениям $[\eta]$ и D вычислены молекулярные массы M_{D_0} при различных значениях гидродинамического инварианта A_0 , получены уравнения, связывающие $[\eta]$ и D с M_{D_0} . Из гидродинамических данных определена длина сегмента Куна $A \approx 5,0$ нм и установлено, что молекулы исследованного полимера находятся в конформации непротекаемого гауссова клубка. Рассмотрен возможный механизм гибкости молекулярной цепи при различной конфигурации нафтойленбензимидазольных фрагментов.

Важное практическое значение полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ) объясняется как высокими термомеханическими свойствами, так и возможностью их синтеза в органических растворителях [1], что значительно упрощает технологическую схему получения полимера по сравнению с синтезом в полифосфорной кислоте. Однако данные о молекулярных характеристиках образцов ПНБИ, полученных таким способом, отсутствуют.

В настоящей работе были исследованы поступательная диффузия и вязкость растворов образцов ПНБИ, шесть из которых являются полимерами типа



где мономерные звенья соединены с помощью кислородного мостика (полимер I) и непосредственно (II).

Растворителем служила концентрированная серная кислота (96%) с плотностью $\rho_0 = 1,83$ г/см³ и вязкостью $\eta_0 = 1,82 \cdot 10^{-2}$ Нс/м² при 299 К. Коэффициенты поступательной диффузии D определяли на поляризационном диффузометре [2] по методике [3]. Поскольку растворы исследованного полимера сильно поглощают свет в видимой области и даже при концентрациях $c \approx (3-4) \cdot 10^{-4}$ окрашены в темно-красный цвет, в качестве источника света использовали лампу накаливания с плотным красным светофильтром, что позволило значительно уменьшить различие в освещенности раствора и чистого растворителя. Инкремент показателя преломления для красного света $dn/dc = 0,43 \pm 0,02$ см³/г. Вязкость растворов $[\eta]$ измеряли в капиллярном вискозиметре, время течения раствора 58 с.

Зависимость η_{ud}/c от c для всех образцов представлена на рис. 1. Прямолинейный характер этой зависимости свидетельствует об отсутствии заметных полиэлектролитных эффектов. Константа Хаггинса K_h для всех образцов имеет значение, лежащее в пределах от 0,35 до 0,45. Значения $[\eta]$, полученные экстраполяцией на нулевую концентрацию η_{ud}/c , приведены в табл. 1. Там же представлены значения коэффициентов диффузии

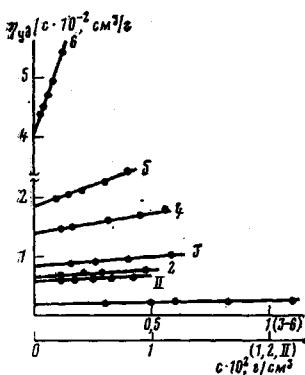


Рис. 1

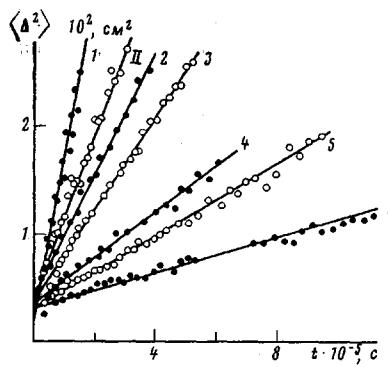


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость η_{sp}/c от c для растворов ПНБИ в серной кислоте.

Здесь цифры у прямых соответствуют номерам в табл. 1 и на рис. 2

Рис. 2. Зависимость дисперсии $\langle \Delta^2 \rangle$ от времени t для образцов ПНБИ в H_2SO_4

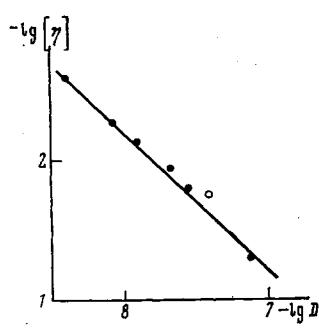


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ для образцов ПНБИ-I в H_2SO_4 (темные точки) и ПНБИ-II (светлая)

Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициента диффузии D от M_D , при $A_0=3,4 \cdot 10^{-17}$ Дж/К

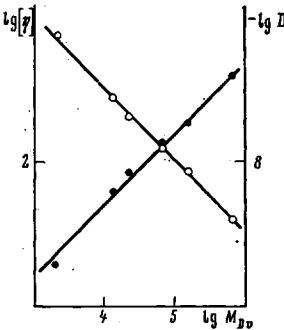


Рис. 4

D , полученные из тангенса угла наклона зависимости дисперсии $\langle \Delta^2 \rangle$ от времени t . Экспериментальные графики зависимости дисперсии от времени приведены на рис. 2.

Соотношение между $[\eta]$ и D для макромолекул может быть выражено [3] уравнением типа Марка – Куна

$$[\eta] = K D^{-b}, \quad (1)$$

где значение показателя степени определяется конформацией макромолекул в растворе. Для непротекаемого гауссова клубка $b=1$. В том случае, если протекание играет существенную роль, значение b будет больше единицы. Для всех исследованных ранее ароматических полиамидов [3–6] было получено значение $b > 1$, что связано с высокой равновесной жесткостью макромолекул этих полимеров. Для ПНБИ-I во всем интервале измерения $[\eta]$ величина $b=1$ (рис. 3). Это свидетельствует о сильном гидродинамическом взаимодействии даже для образцов с небольшими значениями $[\eta]$ и позволяет предположить, что равновесная жесткость молекул ПНБИ-I невелика. Экспериментальным значениям $[\eta]$ и D , полученным для ПНБИ-II, соответствует светлая точка на рис. 3. Ее отклонение от прямой зависимости $[\eta]$ от D для ПНБИ-I превосходит погрешность эксперимента и может быть связано с тем, что равновесная жесткость молекул ПНБИ-II больше равновесной жесткости молекул ПНБИ-I.

Таблица I

Значения $[\eta]$, D и M_{Dv} при различных значениях A_0 образцов ПНБИ в серной кислоте

Полимер	Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ² /г	$D \cdot 10^7$, см ² /с	$M_{Dv} \cdot 10^{-4}$ при $A_0 \cdot 10^{17}$, Дж/К		
				3,2	3,4	3,6
I	1	0,195	0,77	0,17	0,2	0,24
	2	0,62	0,28	1,08	1,3	1,54
	3	0,84	0,21	1,83	2,2	2,61
	4	1,35	0,125	5,50	6,6	7,83
	5	1,84	0,085	12,80	15,4	18,30
	6	4,0	0,04	56,70	68,0	80,70
II		0,55	0,39	0,44	0,53	0,63

ММ образцов могут быть определены из гидродинамических данных [2] по уравнению

$$M_{Dv} = \left(\frac{A_0 T}{\eta_0} \right)^3 \frac{1}{[\eta] D^3}, \quad (2)$$

где A_0 — гидродинамический инвариант Цветкова — Кленина. Экспериментальные значения A_0 , полученные для различных классов полимеров, анализировали в работе [7]. Для гибкоцепных полимеров независимо от термодинамического качества растворителя было получено значение $A_0 = 3,2 \cdot 10^{-17}$ Дж/К. Для ароматических полиамидов $A_0 = 3,8 \cdot 10^{-17}$ Дж/К, что, как предполагают, связано с их высокой равновесной жесткостью. Однако даже для полиметафениленизофталамида, который относится к гибкоцепным полимерам, экспериментальное значение $A_0 = 3,6 \cdot 10^{-17}$ Дж/К [8]. Можно считать, что для ПНБИ разумные значения гидродинамического инварианта находятся в пределах от 3,2 до $3,6 \cdot 10^{-17}$ Дж/К, а наиболее вероятной следует считать величину $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-17}$ Дж/К. В табл. 1 приведены ММ исследованных образцов при трех возможных значениях A_0 . Как видно, ММ образцов, полученные при наибольшем и наименьшем из возможных значениях A_0 , отличаются от наиболее вероятных значений ММ на $\sim 20\%$, что сравнимо с погрешностью эксперимента.

Исследованные образцы перекрывают более чем 300-кратный интервал ММ, причем самый низкомолекулярный из них является олигомером. В работе [9] для двух образцов ПНБИ-II, полученных поликонденсацией в полифосфорной кислоте, и ряда их фракций методом светорассеяния были определены молекулярные массы M_v . Характеристическая вязкость одного из образцов работы [9] и исследованного в данной работе образца ПНБИ-II практически одинаковы, и значения их ММ хорошо коррелируют между собой. На рис. 4 приведена зависимость $[\eta]$ и D от M_{Dv} , рассчитанных при $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-17}$ Дж/К. Полученные прямые могут соответствовать уравнениям

$$[\eta] = 0,5 \cdot M^{0,5}, \quad D = 0,32 \cdot 10^{-5} M^{-0,5},$$

где $[\eta]$ выражена в см²/г и D — в см²/с.

Равновесная жесткость молекулярных цепей исследованного полимера может быть определена как из вязкостных, так и из диффузионных данных. В том случае, если макромолекулы находятся в конформации непротекаемого гауссова клубка, характеристическая вязкость связана с ММ и длиной сегмента Куна A формулой Флори [2]

$$[\eta] = \Phi_\infty \frac{(LA)^{\frac{n}{2}}}{M}, \quad (4)$$

где L — контурная длина молекулы, Φ_∞ — константа Флори. Связь между коэффициентом поступательной диффузии D и ММ может быть выражена аналогичным соотношением

$$D = \frac{kT}{P_\infty \eta_0 (LA)^{\frac{n}{2}}}, \quad (5)$$

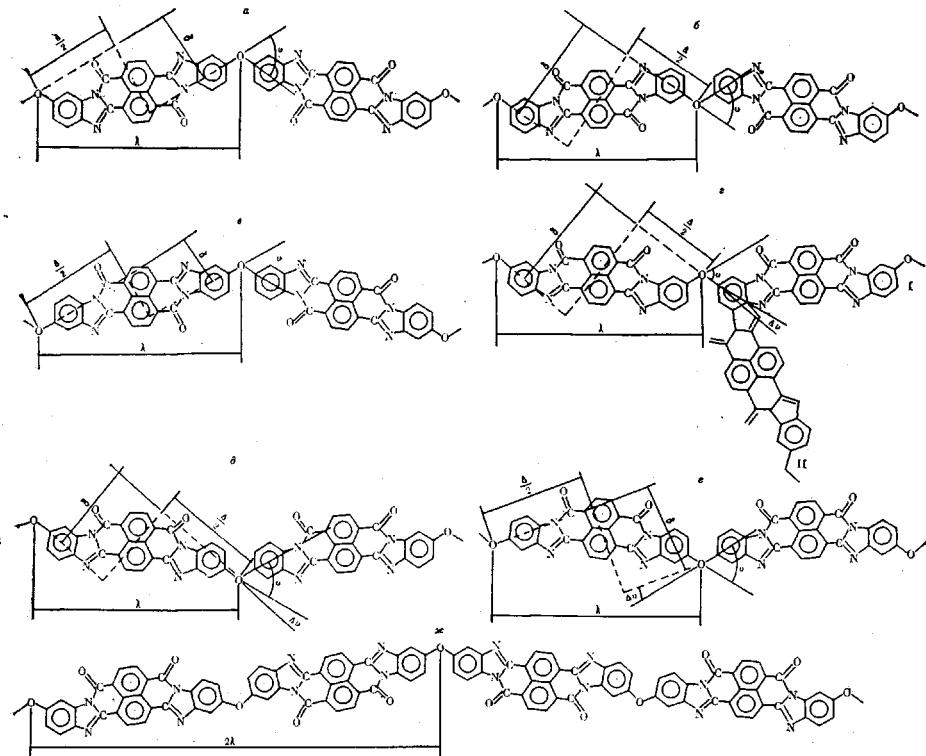


Рис. 5. Конформация вытянутой цепи ПНБИ-І при различном положении кислородного мостика и различной конфигурации нафтоиленбензимидной группы

где k – константа Больцмана, T – температура, P_∞ – константа, для которой различные гидродинамические теории [10, 11] дают значение $P_\infty = 5,11$.

Из формул (4) и (5) следует, что по гидродинамическим данным можно определить только произведение $A \cdot \lambda$ (λ – проекция длины мономерного звена на направление вытянутой цепи), т. е. чтобы вычислить A нужно независимо определить значение λ . На рис. 5 представлены различные структуры ПНБИ-І. Обусловленные *цис*- и *транс*-конфигурацией нафтоиленбензимидазольных фрагментов, *цис*- и *транс*-положением кислородного мостика, а также способом присоединения следующего мономерного звена («голова к голове» или «голова к хвосту»). Как видно из рисунка, во всех случаях значения λ получаются близкими к значению $\lambda \approx 1,7$ нм.

Как известно [2] величины A_0 , P_∞ и Φ_∞ связаны соотношением

$$A_0 = k P_\infty^{-1} \Phi_\infty^{1/3} \quad (6)$$

В теории характеристической вязкости червеобразных цепей [12] предельное значение Φ_∞ для непротекаемого гауссова клубка составляет $2,86 \cdot 10^{23}$ (если $[\eta]$ выражена в $\text{см}^3/\text{г}$), что при $P_\infty = 5,11$ соответствует $A_0 = 3,83 \cdot 10^{-17}$ Дж/К. Если ММ определяются по формуле (2) и значения A_0 соответствуют константам P_∞ и Φ_∞ по выражению (6), то значения сегмента Куна, определяемые по формулам (4) и (5), совпадут. Однако, как уже отмечалось ранее, экспериментальные значения A_0 для гибкоцепных полимеров значительно ниже. Это свидетельствует о том, что либо значение P_∞ , либо Φ_∞ , либо и то и другое не соответствуют теоретическим.

Можно поступить следующим образом – определить значения A по формуле Флори при любом значении A_0 , считая, что величина Φ_∞ соответствует теоретической, а P_∞ отличается от теоретического значения; и наоборот, вычисляя A по формуле (5) считать, что A_0 отличается от $A_{0\infty}$ за счет величины Φ_∞ . Результаты вычислений представлены в табл. 2. Значения сегмента Куна A , полученные из данных по поступательному трению, при тех же A_0 больше величин A , полученных из данных по ха-

Таблица 2

Длина статистического сегмента Куна A
молекулярной цепи ПНБИ-І

$A_0 \cdot 10^{17}$, Дж/К	Величина A (нм) вычисляемая из	
	$[\eta]$ при $\Phi_\infty = 2,86 \cdot 10^{23}$	D при $P_\infty = 5,11$
3,2	3,85	5,5
3,4	3,6	4,7
3,6	3,4	3,9

рактеристической вязкости, и зависимость от A_0 выражена для них сильнее. Однако при любом возможном A_0 исследованный полимер по количеству мономерных звеньев в сегменте оказывается типичным гибкоцепным полимером. Повышенная жесткость его молекул обусловлена только размерами мономерного звена.

Формула (5) является частным случаем зависимости коэффициента поступательной диффузии от ММ для червеобразной цепи [10, 11], когда макромолекулы находятся в конформации непротекаемого гауссова клубка. В общем случае величина D зависит не только от L и A , но также и от гидродинамического диаметра d . В удобном для практического применения виде формула [11] выглядит следующим образом:

$$\frac{MD}{RT} = \frac{1}{P_\infty \eta_0 N_A} \left(\frac{M_L}{A} \right)^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} + \frac{0,106}{\eta_0 N_A} M_L \left(\ln \frac{A}{d} - 1,056 \right), \quad (7)$$

где R и N_A имеют обычные значения. Однако в данной работе ММ образцов абсолютным методом не определяли. В этом случае равновесную жесткость можно определить и не вычисляя M_D [13]. Действительно, подставив выражение (2) в формулу (7), получим

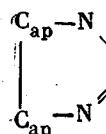
$$\frac{100}{k} \cdot \frac{T^2 A_0^3}{\eta_0^2} \left(\frac{1}{[\eta] D^2} \right) = \frac{10}{P_\infty} \left(\frac{M_L}{A} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{A_0 T}{\eta_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{[\eta] D^3} \right)^{\frac{1}{2}} + \\ + \frac{M_L}{3\pi} \left(\ln \frac{A}{d} - 1,056 \right), \quad (8)$$

где M_L — ММ единицы длины молекулы. Кроме экспериментально определяемых величин в формулу (8) входит только значение A_0 . Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют [7], что в гомологическом ряду фракций или образцов полимера A_0 от ММ не зависит, что и позволяет воспользоваться формулой (8) для определения равновесной жесткости. Построив зависимость $\frac{100}{k} \cdot \frac{T^2 A_0^3}{\eta_0^2} \left(\frac{1}{[\eta] D^2} \right)$ от $\left(\frac{1}{[\eta] D^3} \right)^{\frac{1}{2}}$ мож-

но из тангенса угла наклона определить A , а по отсекаемому на оси ординат отрезку определить d . На рис. 6 приведена данная зависимость для ПНБИ-І при $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-17}$ Дж/К. В соответствии с уравнением (3) экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, проходящую через начало координат. Из условия равенства нулю второго члена уравнения (8) получаем $d = 1,5$ нм.

Рассмотрим структурную формулу на рис. 5. При *транс*-конфигурации нафтоиленбензимидазольных фрагментов независимо от положения кислородного мостика (*цис*- или *транс*-) направление связи $C_{ap}-O$, вокруг которой возможно вращение в полимерной цепи, сохраняется. Мономерное звено может быть моделировано эквивалентной цепью, состоящей из двух отрезков длиной $\Delta/2$, вокруг которых осуществляется вращение, и нормального к ним отрезка δ , вокруг которого вращение невозможно.

При *цис*-конфигурации нафтоиленбензимидазольных фрагментов ситуация сложнее. Рассмотрим присоединение звеньев типа «голова к голове» (рис. 5, *г* — *е*). Если считать, что все связи в пятичленном цикле

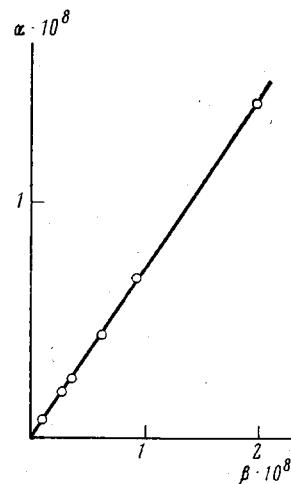


равны и атомы образуют плоский равносторонний пятиугольник, то в мономерном звене кроме параллельного сдвига происходит изменение направления оси вращения на угол $\Delta\theta=12^\circ$. Однако если для случаев *g* и *d* в конформации полностью вытянутой цепи угол $\Delta\theta$ увеличивает свернутость цепи, то в случае *e* свернутость цепи уменьшается. Кроме того, из рис. 5, *g* видно, что если мономерное звено поворачивается на угол 180° , то «знак» действия угла $\Delta\theta$ изменяется на противоположный,

$$\alpha = \frac{100}{k} \cdot \frac{I^2 A_0^3}{[\eta] D^2} \cdot \frac{1}{\beta}$$

$$\text{от } \beta = \left(\frac{1}{[\eta] D^3} \right)^{1/2} \text{ для}$$

образцов ПНБИ-I в
 H_2SO_4 при $A_0=3,4 \cdot 10^{-17}$ Дж/К



т. е. если в случае I угол $\Delta\theta$ увеличивает свернутость, то в случае II он ее уменьшает и наоборот. Считая конформации I и II равновероятными, можно предполагать, что влияние угла $\Delta\theta$ на равновесную жесткость полимерной цепи будет незначительным. Кроме того, если длина двойной связи $C=N$ меньше длины одинарной связи, то угол $\Delta\theta < 12^\circ$. Учитывая сказанное, в случае *cis*-конфигурации нафтоиленбензимидазольных фрагментов мономерное звено можно моделировать так же, как *транс*-структуре.

Если в полимерной цепи мономерные звенья присоединены «голова к хвосту», то конформация несколько другая (рис. 5, *ж*). В этом случае у двух соседних мономерных звеньев угол $\Delta\theta$ компенсируется, и связь $C_{ap}-O$, вокруг которой возможно вращение, через одно звено оказывается параллельной. Однако значение λ и в этом случае приближается к рассмотренным ранее структурам; учитывая сказанное относительно угла $\Delta\theta$, можно и здесь рассматривать такую же эквивалентную цепь.

Для этой цепи при полной свободе вращения [14]

$$\lambda A_f = \delta^2 + \Delta^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (9)$$

Подставляя значения δ , Δ и θ в формулу (9), для всех рассмотренных структур получим длину сегмента Куна A в пределах от 4,4 до 5,5 нм. Поскольку исследованный полимер является статистической комбинацией всех этих структур, можно предположить, что эквивалентная цепь со свободным вращением имеет длину сегмента $A \approx 5,0$ нм. Сравнивая полученное значение равновесной жесткости эквивалентной цепи с данными табл. 2, видим, что длина сегмента Куна полимерной цепи, полученная при $\Phi_\infty = 2,86 \cdot 10^{23}$ из вискозиметрических данных, при любом значении A_0 значительно ниже. Величина равновесной жесткости, полученная из диффузионных данных при $A_0 = 3,2 \cdot 10^{-17}$ и $3,4 \cdot 10^{-17}$ Дж/К, соответствует эквивалентной цепи только при полной свободе вращения. Однако во всех исследованных ранее полимерных цепях вращение заторможено. Фактор заторможенности вращения $\sigma^2 = A/A_f$, как для гибкоцепных, так и для

жесткоцепных полимеров обычно не меньше двух. Более вероятно, что небольшая равновесная жесткость макромолекул ПНБИ объясняется не полной свободой вращения, а наличием некоторого количества незализованных участков цепи, возможность существования которых допускают авторы предложенного метода синтеза [1]. В этом случае могут появиться дополнительные связи, вокруг которых возможно вращение, и изломы цепи, что может заметно снизить равновесную жесткость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырхаева Ф. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 68.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. А. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964.
3. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Михайлова Н. А., Волохина А. В., Раскина А. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 133.
4. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Новаковский В. Б., Бушин С. В., Диденко С. А., Аврова Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, 1959.
5. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Николаев В. Я., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 1966.
6. Лавренко П. Н., Окатова О. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 372.
7. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 10, с. 1968.
8. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Павлов Г. М., Бушин С. В., Астапенко Э. П., Бойков А. А., Шильдяева Н. А., Диденко С. А., Маличенко Б. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2343.
9. Berry G. C. Disc. Faraday Soc., 1970, № 49, p. 121.
10. Herst J. E., Stokmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, № 37, p. 1425.
11. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
12. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 128.
13. Лавренко П. Н., Новаковский В. Б., Мирюкова О. И., Колот В. Н., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 785.
14. Benoit H. J. Polymer Sci., 1948, № 3, p. 376.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова
Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
АН СССР

Поступила в редакцию
23.V.1983

HYDRODYNAMIC AND CONFORMATIONAL PROPERTIES OF POLYNAPHTHOYLENE BENZIMIDAZOLS MOLECULES IN SOLUTION

*Tsvetkov V. N., Novakovskii V. B., Korshak V. V.,
Rusanov A. L., Berlin A. M., Fidler S. Kh.*

Summary

Coefficients of translational diffusion D and intrinsic viscosity $[\eta]$ of seven samples of polynaphthoylene benzimidazol in sulfuric acid have been measured. From experimental $[\eta]$ and D values the molecular masses M_{Dv} for various values of hydrodynamic invariant A_0 are calculated and equations relating $[\eta]$ and D with M_{Dv} are derived. From hydrodynamic data the length of the Kuhn's segment $A \approx 5.0$ nm is determined. The molecules of the polymer under study are shown to be in the conformation of hydrodynamically unpermeable Gaussian coil. The possible mechanism of flexibility of the molecular chain at various configurations of the naphthoyleneimide group is discussed.