

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVII

1985

№ 7

УДК 541.64:539.199

О ЖЕСТКОСТИ МОЛЕКУЛ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА

Погодина Н. В., Богатова И. Н., Цветков В. Н.

Исследовано двойное лучепреломление в потоке и характеристическая ориентация 14 образцов поли-*n*-бензамида в серной кислоте с использованием модуляции эллиптической поляризации света. По зависимости оптического коэффициента сдвига от ММ определена длина сегмента Куна $A = (650 \pm 50)$ Å. Полученное значение A , превосходящее жесткость всех исследованных полiamидов, интерпретируется в рамках предлагаемой молекулярной модели, учитывающей действие структурного и деформационного механизмов гибкости. Наблюдаемое в области низких ММ возрастание коэффициента G объясняется полидисперсностью исследованных образцов.

Поли-*n*-бензамид (ПБА) — один из важнейших ароматических полiamидов, в концентрированных растворах которого была обнаружена жидкокристаллическая фаза [1]. Однако количественные сведения о конформационных характеристиках и жесткости молекул ПБА весьма скучны и дискуссионны [2–8]. Этот факт объясняется как трудностями растворения полимера до молекулярно-дисперсного состояния, реализующегося только в сильных неорганических кислотах, так и спецификой получения полимера поликонденсационным методом, приводящим к тому, что удается получать образцы ПБА только в узком интервале значений ММ.

Ограничение сверху диапазона получаемых ММ, не превышающих, как правило, $2 \cdot 10^4$, приводит к резкому снижению точности количественного определения жесткости цепи ПБА по гидродинамическим данным [5–8]. Поэтому в работах, посвященных экспериментальным [2–8] и теоретическим [9–13] исследованиям конформационных свойств ПБА, как утверждается существование повышенной жесткости его цепи в сравнении с другими *p*ара-ароматическими полiamидами [2, 3, 5–11], так и ставится под сомнение этот вывод [4, 12, 13].

В связи с противоречивостью имеющихся к настоящему времени оценок жесткости цепи ПБА гидродинамическими методами [4–8] в настоящей работе приводятся исследования его сернокислотных растворов методом двойного лучепреломления в потоке (ДЛП). Определяемый при этом оптический коэффициент сдвига $\Delta n/\Delta t$ — наиболее чувствительная характеристика конформационных свойств полимерной цепи.

Образцы ПБА были получены методом низкотемпературной поликонденсации в растворе в ДМАА с хлористым литием [14]. Исследования ДЛП выполняли на установке с применением модуляции эллиптической поляризации света и фотоэлектрической регистрации эффекта [15, 16] в тefлоновом динамооптиметре с внутренним ротором; высота ротора по ходу светового луча 4,4 см, величина зазора 0,05 см. Растворителем служила 96%-ная серная кислота с плотностью 1,839 г/см³, вязкостью 0,222 г·см⁻¹·с и показателем преломления 1,43 при 21°.

Вискозиметрические данные получены с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда со временем течения растворителя (H_2SO_4) 98 с. Значения характеристической вязкости $[\eta]$, характеристической ориентации $[\chi/g] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} (\chi/g)$, харак-

теристического двойного лучепреломления $[n] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \Delta n/g c \eta_0$, а также оптические

коэффициенты сдвига $\Delta n/\Delta t = \Delta n/g(\eta - \eta_0)$ представлены для всех образцов в табл. 1. Здесь η_0 и η — вязкости растворителя и раствора при концентрации c ; g — градиент скорости сдвига; Δn — величина двойного лучепреломления; χ — угол, образуемый оптической осью раствора с направлением потока.

Таблица 1

Гидродинамические и динамооптические характеристики молекул
поли-*n*-бензамида в H₂SO₄

$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ ·г ⁻¹	$[\eta] \cdot 10^8$, р ⁻² ·см ⁴ ·с ²	$\Delta n/\Delta r \cdot 10^{10}$, см·с ² ·с ⁻¹	$[\chi/g]$	G	$M_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ ·г ⁻¹	$[\eta] \cdot 10^8$, р ⁻² ·см ⁴ ·с ²	$\Delta n/\Delta r \cdot 10^{10}$, см·с ² ·с ⁻¹	$[\chi/g]$	G	$M_w \cdot 10^{-3}$
3,15	1580	500	3,4	0,7	16,6	2,00	900	450	1,6	0,7	12,0
2,90	1390	480	2,6	0,6	15,5	2,00	940	470	1,7	0,8	12,0
2,68	1250	470	2,2	0,6	14,8	1,22	540	420	0,9	0,9	8,5
2,65	1300	490	2,3	0,6	14,5	1,10	440	400	0,8	1,0	7,8
2,45	1200	490	2,3	0,7	13,8	0,91	320	340	0,6	1,1	6,9
2,30	1000	440	2,3	0,8	13,2	0,58	160	280	0,26	1,0	4,9
2,08	960	460	1,9	0,8	12,3	0,54	145	270	0,24	1,0	4,7

ММ образцов ПБА вычисляли по значениям характеристической вязкости $[\eta]$ с использованием литературных данных по зависимости $[\eta]$ от ММ для ПБА [4–8], изображенной точками на рис. 1. Видно, что представленная (согласно результатам различных методов определения M_w [4–7] и $M_{D\eta}$ [8, 17]) для двух ароматических полiamидов ПБА и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) зависимость $[\eta]=f(M)$ в серной кислоте характеризуется значительной погрешностью. Применение гидродинамических теорий червеобразных цепей [18, 19] показывает, что эта зависимость $[\eta]=f(M)$ может быть аппроксимирована теоретической кривой [20], вычисленной при длине сегмента Куна $A=(300 \pm 50)$ Å цепи, гидродинамическом диаметре цепи $d=(2 \pm 0,5)$ Å и ММ единицы длины $M_L=18,3$ е.а.м./Å. При этом разброс экспериментальных точек затрудняет сделать вывод о сравнительной оценке жесткости этих двух полимеров. Уместно также отметить, что теоретическая кривая, приведенная французскими авторами [7] для аппроксимации экспериментальных данных тех же работ [4–7] по ПБА в рамках той же гидродинамической теории [18], практически совпадает с графиком рис. 1 данной работы и удовлетворяет указанным выше значениям молекулярных параметров A и d . Поэтому завышенное значение персистентной длины цепи ПБА $q=400$ Å (что соответствует длине сегмента $A=800$ Å), приведенное в работах [6, 7], следует признать ошибочным. Из рис. 1 видно, что совокупность точек для ПБА в узком ММ интервале $M_w=(5-2) \cdot 10^3$ удовлетворительно аппроксимируется по методу наименьших квадратов линейной зависимостью, которую и использовали для определения M_w исследованных в настоящей работе образцов ПБА по экспериментальным значениям $[\eta]$ (табл. 1).

По полученным значениям M_w и экспериментальным величинам $[\chi/g]$ и $[\eta]$ определены коэффициенты G , представленные в табл. 1, по формуле

$$G = \left[\frac{\chi}{g} \right] RT / [\eta] \eta_0 M \quad (1)$$

Из табл. 1 следует, что коэффициенты G остаются постоянными и близкими к теоретическому значению $G=0,63$ [21] лишь для высокомолекулярных образцов ПБА, тогда как с понижением ММ наблюдается возрастание значений G в 1,5 раза. Как неоднократно отмечалось ранее [22–26], этот факт является общим для всех жесткоцепных полимеров и может быть качественно объяснен их полидисперсностью по ММ.

Согласно уравнению (1), для полидисперсного образца коэффициент G определяется средним значением величины

$$\left(\left[\frac{\chi}{g} \right] / [\eta] \right) / M \approx \overline{W / [\eta]} / M,$$

где W – коэффициент вращательного трения макромолекулы, однозначно связанный с характеристической ориентацией $\bar{W}=12kT\left[\frac{\chi}{g}\right]$. При этом отношение экспериментально определяемых величин $\left[\frac{\chi}{g}\right]/[\eta] \approx \bar{W}/[\eta]$

для полидисперсного полимера пропорционально средней ММ, однако характер усреднения различен в зависимости от того, в какой области молекуллярных конформаций измеряют \bar{W} и $[\eta]$. Для протекаемого гауссо-

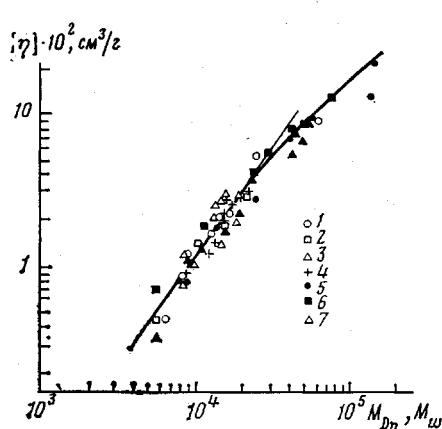


Рис. 1

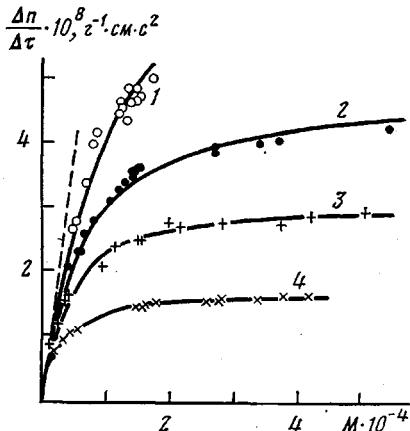


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от ММ образцов ПБА (1-4) и ПФТА (5-7) в серной кислоте по данным работ [4] (1, 5), [6, 7] (2, 6), [8, 17] (3, 7), [5] (4)

Рис. 2. Зависимость $\Delta n / \Delta \tau$ от ММ для растворов ряда ароматических полиамидов в серной кислоте: ПБА (1) (по данным настоящей работы); пара- (2) и мета-изомеров (4) амида бензоксазола [27], сopolимеров *n*-фенилентерефталамида с *n*-бензамидом [25] (3). Штриховая кривая – начальный наклон теоретической зависимости (2)

ва клубка $\bar{W}/[\eta]$ изменяется пропорционально отношению второго момента распределения по ММ к первому $\bar{M}^2/\bar{M}=M_w$, тогда как в области палочкообразной конформации – пропорционально отношению третьего момента распределения ко второму $\bar{M}^3/\bar{M}^2=M_z$. Поэтому для постоянства G во всем интервале ММ необходимо в формулу (1) подставлять в гауссовой области M_w , а в области палочкообразных конформаций M_z . Поскольку при вычислении G во всей области исследуемых ММ обычно пользуются значениями M , полученными одним и тем же методом (обычно M_w или близкими к нему M_{SD}), то с уменьшением ММ следует ожидать увеличения G , так как $M_z > M_w \approx M_{SD}$, что и наблюдается на опыте.

На рис. 2 точками около кривых 2–4 представлены экспериментальные зависимости величины оптического коэффициента сдвига от ММ для исследованных ранее ароматических полиамидов в серной кислоте [25, 27]. Все они удовлетворительно описываются теоретическим соотношением

$$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = B\beta A \frac{x}{x+2} = B\beta A \frac{M}{M+M_s}, \quad (2)$$

отвечающим кинетически жестким червеобразным цепям [28] при соответствующих значениях длины сегмента Куна A , удельной оптической анизотропии $\beta_m = \Delta a/M_0$ и анизотропии единицы длины $\beta = \Delta a/\lambda$, приведенных в табл. 2. Здесь Δa и M_0 – оптическая анизотропия и ММ мономерного звена; M_s – масса сегмента; λ – длина проекции монозвена на направление цепи; x – число персистентных длин в цепи.

Из табл. 2 видно, что, хотя предельные значения оптического коэффициента сдвига в гауссовой области $\Delta n / \Delta \tau_\infty$ для различных полиамидов различаются в несколько раз в соответствии с их различной жест-

Таблица 2

Молекулярные параметры цепи ряда ароматических полиамидов в H_2SO_4

Название полимера	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau_\infty} \cdot 10^{10}$, см 2 ·с 2 ·Г $^{-1}$	A, Å	$\beta \cdot 10^{17}$, см 2	$\beta_M \cdot 10^{25}$, см 3	Литера- тура
ПБА	900	650	16	0,95	Данная работа [27]
Поли- <i>n</i> -окси-Ph-бензоксазолтерефтал- амид	500	320	19	0,95	[25]
Сополимеры <i>n</i> -фенилентерефталамида с <i>n</i> -бензамидом	320	240	16	0,95	[25]
Поли- <i>m</i> -окси-Ph-бензоксазолтерефтал- амид	175	100	20	0,95	[27]

костью A , для всех рассмотренных полимеров, растворенных в одном и том же растворителе (H_2SO_4), значения удельной анизотропии β_m совпадают. Точками около кривой 1 на рис. 2 представлены экспериментальные значения $\Delta n/\Delta t$ для образцов ППБА в зависимости от M_w . Исследованные образцы лежат в узком интервале значений ММ, что делает невозможным полный анализ всей зависимости $\Delta n/\Delta t$ от ММ, как в предыдущих случаях. Однако резкое возрастание $\Delta n/\Delta t$ для ПБА (в имеющемся

четырехкратном интервале ММ) отличает зависимость $\frac{\Delta n}{\Delta t} = f(M)$ от ана-

логичных кривых для других полимеров, представленных на рис. 2, и свидетельствует о более высокой равновесной жесткости ПБА. Вследствие сходства химической структуры и оптических свойств сернокислотных растворов ПБА с рассмотренными полиамидами естественно считать, что молекулы ПБА характеризуются той же величиной удельной анизотропии цепи β_m . Задавая $\beta_m = 0,95 \cdot 10^{-25}$ см 3 и совмещая экспериментальные точки ПБА (рис. 2) с теоретической зависимостью (2), получаем длину сегмента Гуна цепи $A = (650 \pm 50)$ Å, что превосходит жесткость всех исследованных ранее ароматических полиамидов и согласуется с точкой зрения, высказанной рядом авторов [9, 10].

Полученное по динамооптическим данным значение равновесной жесткости цепи ПБА $A = 650$ Å находит подтверждение при рассмотрении молекулярной модели этого полимера. Как подробно обсуждалось ранее [29], для цепей *пара*-ароматических полиамидов, моделируемых в первом приближении «коленчатым валом» [9], характерны два механизма гибкости, обеспечивающие конечную жесткость (гибкость) цепи: структурный (неравенство валентных углов β и α при атомах азота и углерода амидной группы) и деформационный механизмы (отклонение от компланарности связей амидной группы).

Применяя систему взаимно нормальных виртуальных связей [30], можно определить параметры жесткости S_1 и S_2 (число мономерных звеньев в сегменте $S = A/\lambda$), обусловленные соответственно первым и вторым механизмами, используя соотношение [9, 29, 30]

$$S = \sigma^2 \left\{ \left(\frac{\delta}{\Delta} \right)^2 + \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \right\} / \left\{ \cos \frac{\vartheta}{2} + \left(\frac{\delta}{\Delta} \right) \sin \frac{\vartheta}{2} \right\}, \quad (3)$$

где $\sigma^2 = S/S_1$ — коэффициент, характеризующий заторможенность вращения вокруг связей C-Ph, N-Ph; параметр $\delta/\Delta = 0,2$; ϑ — угол между соседними *пара*-ароматическими связями вращения, образующийся в результате действия в цепи структурного ϑ_1 или деформационного ϑ_2 механизмов гибкостей. Возможная разность валентных углов $\vartheta_i = \beta - \alpha$ лежит в пределах 6–12° [31], что в совокупности с уравнением (3) дает для параметра жесткости S_1 , соответствующего структурному механизму $S_1/\sigma^2 = -370 - 90$ или при $\lambda = 6,5$ Å $A_1 = (2400 - 600)\sigma^2$ Å. Полученные значения A_1 (с учетом лишь одного механизма гибкости) слишком велики, так как даже при полной свободе вращения ($\sigma = 1$) минимальное значение

$A_{\text{мин}}=600 \text{ \AA}$, что вдвое превосходит экспериментальные значения A для ряда пара-ароматических полiamидов.

Как было показано ранее [29], параметр жесткости S_2 , соответствующий деформационному механизму гибкости при $\theta=60^\circ$, определяется выражением

$$S_2 = \sigma^2 / \sin^2 \frac{\Phi}{2} \sin^2 \theta \quad (4)$$

Порядок средней величины угла закручивания ϕ в процессе тепловой деформации амидной группы можно оценить, пользуясь определением среднего значения $\cos \phi$ из уравнения

$$\langle \cos \phi \rangle = \frac{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} e^{-U/RT} \cos \phi d\phi}{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} e^{-U/RT} d\phi}, \quad (5)$$

где $U = \frac{U_0(1 - \cos \phi)}{2}$, $U_0=21$ ккал/моль – энергия сопряжения амидной

группы [32]. При 300 К из выражения (5) численным интегрированием получаем $\langle \cos \phi \rangle = 0,9711$ и соответственно $\phi = 14^\circ$. Подстановка $\phi = 14^\circ$ в выражение (4) при $\theta = 60^\circ$ дает $S_2 = 90\sigma^2$, что соответствует длине сегмента $A_2 = 590\sigma^2 \text{ \AA}$. Предполагая аддитивное действие обоих механизмов в реальных цепях полiamидов, имеем

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} \quad (6)$$

Если принять среднее значение $\theta_1 = \beta - \alpha \approx 10^\circ$, то с учетом выражения (3) получаем из уравнения (6) $S = 53\sigma^2$ и соответственно $A = 346\sigma^2 \text{ \AA}$. Сравнение этого теоретического значения длины сегмента Куна с экспериментальным значением $A = 650 \text{ \AA}$, полученным нами методом ДЛП, показывает, что согласие между ними имеет место при разумной величине $\sigma = 1,4$.

Таким образом, наблюдаемая, по данным ДЛП, высокая равновесная жесткость цепи ППБА, превосходящая жесткость других полiamидов, может быть объяснена в рамках предлагаемой молекулярной модели совокупным действием двух указанных механизмов.

Авторы благодарят Л. В. Старченко за выполнение измерений ДЛП ряда образцов, И. П. Коломийца за проведение машинного эксперимента и А. В. Волохину за предоставление образцов ПБА.

ЛИТЕРАТУРА

- Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир, 1981, с. 154.
- Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Рюмцев Е. И., Николаев В. Я., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 2, с. 398.
- Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Штеникова И. Н., Пекер Т. В., Захарова Э. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 5, с. 1126.
- Schaefgen J. R., Foldi V. S., Logullo F. M., Good V. H., Gulrich L. W., Killian F. L. Polymer Preprints, 1976, v. 17, № 1, p. 69.
- Витовская М. Г., Бушин С. В., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 588.
- Arpin M., Strazielle C. Polymer, 1977, v. 18, № 6, p. 591.
- Millaud B., Strazielle C. Makromolek. Chem., 1978, v. 179, № 5, p. 1261.
- Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окагава 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.
- Цветков В. Н. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 6, с. 1379.

10. Laupretre F., Monnerie L. Europ. Polymer J., 1978, v. 14, № 6, p. 415.
11. Laupretre F., Monnerie L. J. Polymer Sci., 1980, v. 18, № 11, p. 2243.
12. Hummel J. P., Flory P. J. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 479.
13. Erman B., Flory P. J., Hummel J. P. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 484.
14. Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. В кн.: Тез. совещ. «Термостойкие волокна». Мытищи: ВНИИВ, 1972.
15. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
16. Пеньков С. Н., Степаненко В. З. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, № 4, с. 156.
17. Лавренко П. Н., Окатова О. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 372.
18. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 428.
19. Yamakawa H., Yoshizaki T. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 633.
20. Коломиц И. П., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 813.
21. Chaffey C. E. J. Chim. Phys., 1966, v. 63, № 1, p. 1379.
22. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 98.
23. 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.
24. Цветков В. Н., Михайлова Н. А., Новаковский В. Е., Волохина А. В., Раскина А. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1028.
25. 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.
26. Tsvetkov V. N., Pogodina N. V., Starchenko L. V. Europ. Polymer J., 1983, v. 19, № 9, p. 837.
27. Tsvetkov V. N., Pogodina N. V., Starchenio L. V. Europ. Polymer J., 1983, v. 19, № 9, p. 841.
28. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1574.
29. 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.
30. Benoit H. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, № 3, p. 376.
31. Schmueli U., Traub W., Rosenheck K. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 3, p. 515.
32. Паулинг Л. Природа химической связи/Под ред. Сыркина Я. К. М.-Л.: Госхимиздат, 1947, с. 142.

Научно-исследовательский институт физики
при Ленинградском государственном
университете им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
16.XI.1983:

ON RIGIDITY OF POLY-*p*-BENZAMIDE MOLECULES

Pogodina N. V., Bogatova I. N., Tsvetkov V. N.

Summary

Flow birefringence and characteristic orientation of 14 samples of poly-*p*-benzamide in sulfuric acid has been studied using modulation of elliptic light polarization. The length of the Kuhn segment $A = (650 \pm 50)$ Å was found from the dependence of the optical coefficient of shear on MM. This A value corresponding to the highest rigidity among all studied polyamides is interpreted in the framework of proposed molecular model taking into account both structural and deformational mechanisms of flexibility. An increase of G coefficient observed in the region of low MM is explained by molecular mass polymolecularity of samples under study.