

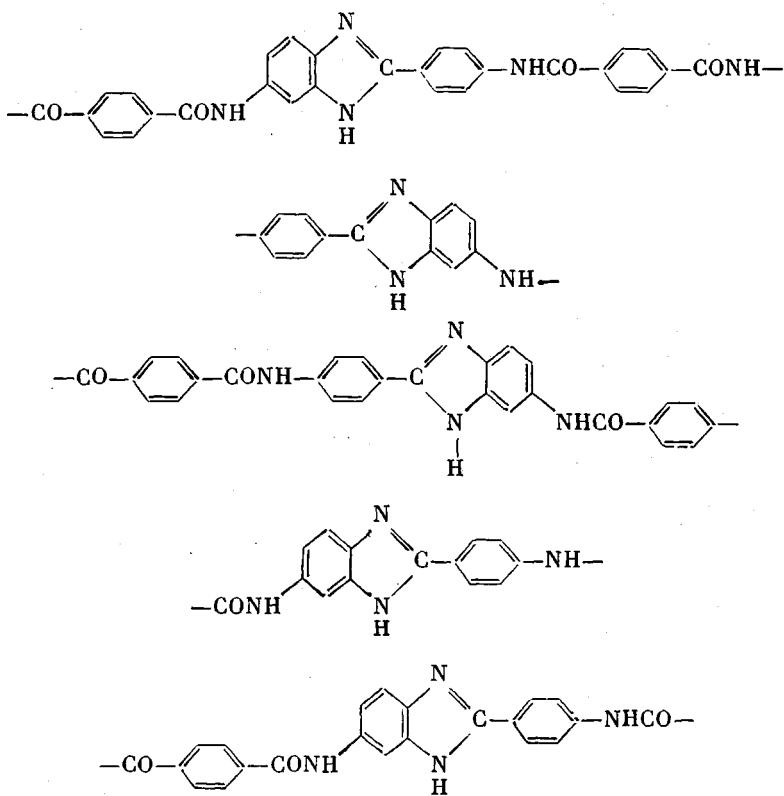
УДК 532.5:535.5:541.64

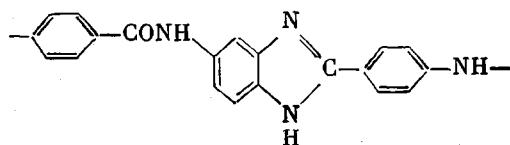
**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИАМИДОВ С СИММЕТРИЧНЫМ ВКЛЮЧЕНИЕМ  
БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ ЦИКЛОВ В ЦЕПИ**

Лавренко П. Н., Штеникова И. Н., Гармонова Т. И.,  
Микрюкова О. И., Гельмонт М. М., Эфрос Л. С.

Исследованы поступательная диффузия, характеристическая вязкость и двойное лучепреломление в потоке в сернокислотных растворах полиамидбензимидазолов, различающихся по типу включения бензимидазольных циклов в молекулярную цепь. Показано, что увеличение доли бензимидазольных циклов, ориентированных друг к другу в положении «голова к голове», от 2/3 до 1 не вызывает заметного изменения равновесной жесткости молекул полиамидбензимидазола в растворе и оптической анизотропии единицы длины цепи.

В работах [1, 2] методами молекулярной гидродинамики и оптики в растворе исследованы свойства полиамидбензимидазола (ПАБИ) и показано, что введение бензимидазольного цикла в цепь поли-*n*-фенилтерефталамида приводит к снижению равновесной жесткости макромолекулы в ~1,5 раза. Химическую структуру цепи ПАБИ составляет статистическая последовательность звеньев трех типов [3]





В среднем в таком разнозвенном полимере в положении «голова к голове» находятся  $\sim 2/3$  соседних бензимидазольных циклов, тогда как оставшаяся  $1/3$  ориентирована по отношению друг к другу в положении «голова к хвосту»<sup>1</sup>. Кроме того, бензимидазольные циклы в этих звеньях

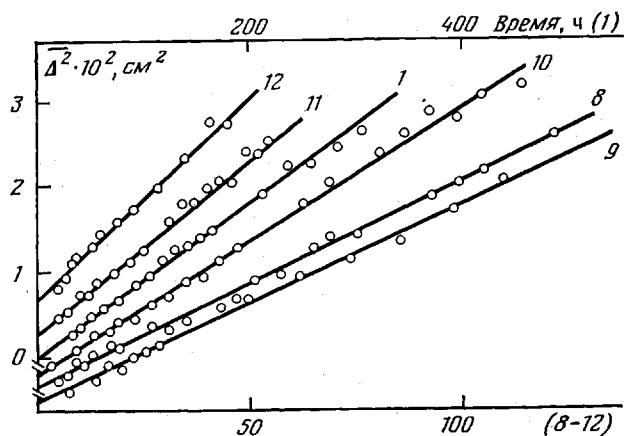
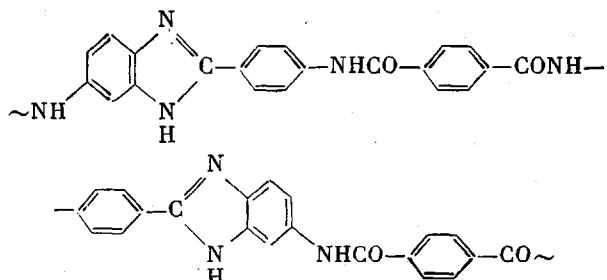


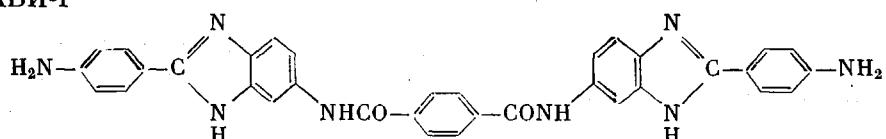
Рис. 1. Зависимость дисперсии диффузионной границы от времени для ПАБИ-Р в 96%  $H_2SO_4$ . Здесь и на рис. 2 и 3 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

удалены на одинаковое расстояние лишь в среднем, т. е. молекула ПАБИ имеет нерегулярное строение.

Увеличение регулярности структуры макромолекулы может значительно улучшать механические и другие свойства полимера [4]. С целью выяснения влияния регулярности химической структуры на конформационные характеристики макромолекул в настоящей работе исследованы гидродинамические и оптические свойства в растворе полиамидбензимидазолов регулярного строения (ПАБИ-Р), в цепях которых в симметричном положении «голова к голове» (или «хвост к хвосту») находятся все 100% соседних бензимидазольных циклов [5]



Исследованы также свойства индивидуального соединения, которое может служить структурным аналогом повторяющегося участка цепи ПАБИ-Р



<sup>1</sup> В зависимости от способа проведения синтеза доля гетеротриад может колебаться от 0,36 до 0,55 [3].

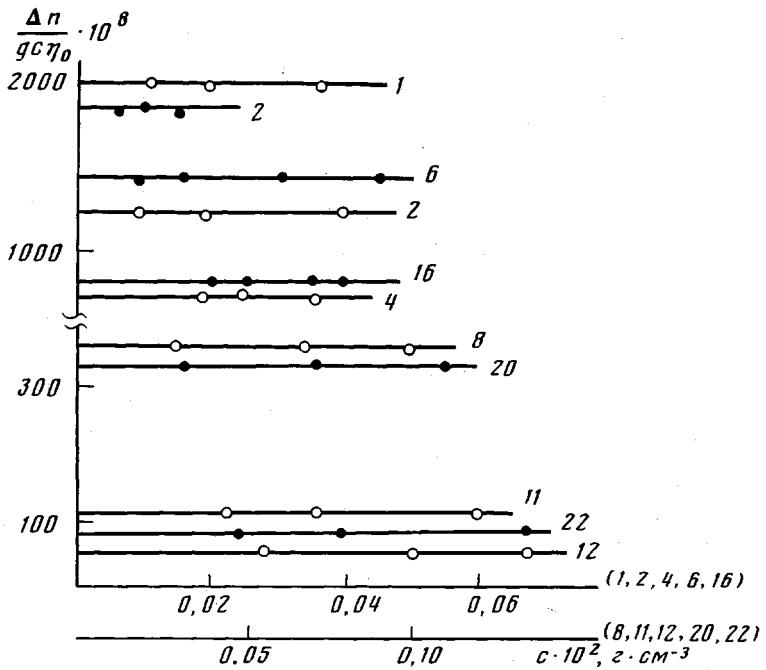


Рис. 2. Зависимость величины  $\Delta n/gc\eta_0$  от  $c$  для образцов ПАБИ-Р (светлые точки) и ПАБИ (темные)

Образцы ПАБИ различной ММ с регулярной химической структурой молекул получены методом низкотемпературной поликонденсации терефталоилхлорида с симметричными амидами терефталевой кислоты, синтез которых описан в работе [5].

Растворителем служила 96%-ная  $H_2SO_4$ , характеризующаяся при  $26^\circ$  плотностью  $\rho_0 = 1,827 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , вязкостью  $\eta_0 = 0,1826 \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  и показателем преломления  $n_0 = 1,430$ . Использованные в качестве растворителей в работе [1]  $N,N$ -ДМАА и 98%-ная  $H_2SO_4$  оказались менее подходящими для ПАБИ-Р. В ДМАА не все образцы ПАБИ-Р растворялись полностью (в отличие от ПАБИ), а в 98%-ной  $H_2SO_4$  недостаточно стабильной была диффузионная граница. Методика исследования поступательной диффузии и измерения характеристической вязкости аналогична описанной ранее [1]. Среднее значение константы Хаггинаса  $0,55 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . На рис. 1 представлены зависимости дисперсии диффузионной кривой от времени, по наклону которых рассчитаны коэффициенты поступательной диффузии  $D$ . Экспериментальные значения характеристических вязкостей  $[\eta]$ , коэффициентов  $D$  и инкремента показателя преломления  $\Delta n/\Delta c$  для образцов ПАБИ-Р в 96%-ной серной кислоте при  $26^\circ$  приведены в таблице.

Двойное лучепреломление в потоке измерено в 96%-ной  $H_2SO_4$  в тефлоновом динамооптическом зондировании с величиной зазора между ротором и статором  $0,05 \text{ см}$  визуальным методом, использованным ранее [2] при изучении ПАБИ. Измерения выполнены при  $22^\circ$ . На рис. 2 приведен график зависимости величины двойного лучепреломления  $\Delta n/\Delta c\eta_0$  от концентрации раствора  $c$ . Экстраполяция величин  $\Delta n/gc\eta_0$  на нулевую концентрацию раствора дает значение характеристического двойного лучепреломления

$\Delta n/n = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{gc\eta_0}$  ( $g$  — градиент скорости потока). В таблице представлены

экспериментальные величины оптического коэффициента сдвига  $[n]/[\eta]$  для образцов ПАБИ-Р. Для растворов образцов ПАБИ-Р с характеристическими вязкостями  $[\eta] > 1 \cdot 10^2 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  измерены зависимости угла ориентации молекул  $\alpha$  (в градусах) от  $g$  (рис. 3, a). Характеристические углы ориентации  $[\chi/g] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left( \frac{\chi}{g} \right)$  опре-

делены из графиков на рис. 3, б и приведены в таблице.

Для сравнения свойств регулярного и нерегулярного ПАБИ одновременно с ПАБИ-Р и в тех же экспериментальных условиях исследованы диффузия и вязкость пяти образцов нерегулярного ПАБИ. Как видно из таблицы, среднее значение инкремента показателя преломления для ПАБИ-Р в серной кислоте равно  $\Delta n/\Delta c = 0,31 \pm 0,02 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , что в преде-

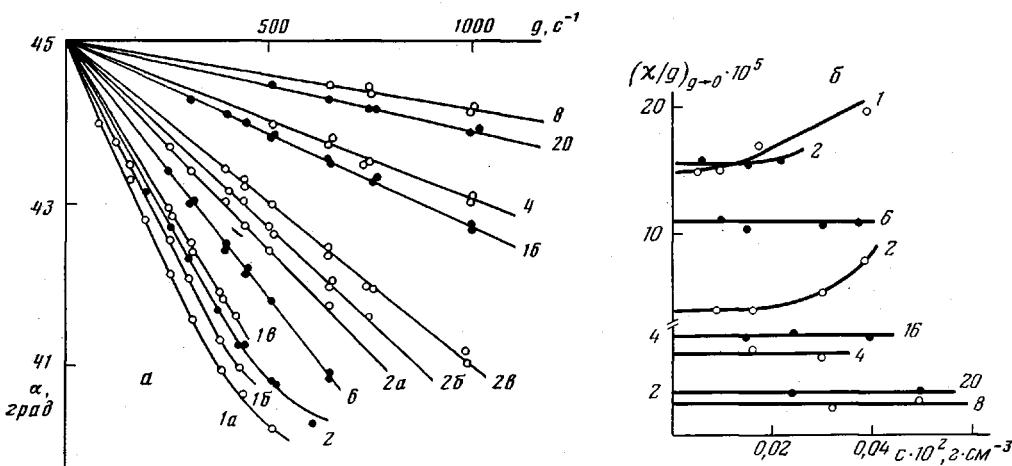


Рис. 3. Зависимость угла ориентации от градиента скорости потока (а) и экстраполяция значений углов ориентации к нулевой концентрации (б) раствора ПАБИ-Р (светлые точки) и ПАБИ (темные).  $c = 0,039$  (1a);  $0,017$  (16);  $0,05$  и  $0,01$  (1e);  $0,038$  (2a);  $0,030$  (2b);  $0,016$  и  $0,009 \cdot 10^{-2}$  г·см $^{-3}$  (2e)

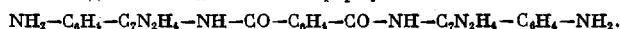
лах погрешности не отличается от значения этой величины для ПАБИ [1], однако растворы ПАБИ-Р были сильнее окрашены.

На рис. 4 в двойном логарифмическом масштабе представлено сравнение гидродинамических характеристик ПАБИ-Р и ПАБИ. Одноковое положение точек свидетельствует о равной вращательной подвижности молекул ПАБИ и ПАБИ-Р при одной и той же трансляционной подвижности, т. е. о близости свойств этих полимеров в 96%-ной  $H_2SO_4$ . Этот вывод дает основание использовать для расчета ММ образцов ПАБИ-Р уравнения  $[\eta] = 1,3 \cdot 10^{-3} M^{0.76}$  для значений  $M \geq 10^4$  и  $[\eta] = 3,6 \cdot 10^{-5} M^{1.13}$  для  $M < 10^4$  [1].

**Гидродинамические и динамооптические характеристики образцов полiamидбензимидазола с регулярной (ПАБИ-Р) и нерегулярной (ПАБИ) структурой в 96%-ной  $H_2SO_4$  при  $26^\circ$  в зависимости от молекулярной массы**

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , см $^3$ ·г $^{-1}$	$D \cdot 10^7$ , см $^2$ ·с $^{-1}$	$\Delta n/\Delta c$ , см $^3$ ·г $^{-1}$	$M_\eta \cdot 10^{-3}$	$[n]/[\eta] \cdot 10^{10}$ , см·с $^2$ ·г $^{-1}$	$[\chi/g] \cdot 10^5$ , рад·с
<b>ПАБИ-Р</b>						
1	5,7	0,13	0,31	62	350	15,0
2	4,1	0,13	0,28	40	315	7,0
3	3,8	0,14	0,28	36	—	—
4	2,4	0,27	0,32	19	300	3,3
5	2,3	0,22	0,29	19	—	—
6	2,2	0,28	0,28	17	—	—
7	2,0	0,27	0,32	15	—	—
8	1,3	0,34	0,34	11	275	1,3
9	1,2	0,32	0,28	10	—	—
10	0,8	0,43	0,32	7	—	—
11	0,5	0,58	0,31	4,5	230	—
12	0,3	0,69	0,34	3	165	—
13 *	0,08	2,00	0,31	0,58 *	46	—
<b>ПАБИ</b>						
2	5,0	0,11	0,30	52	330	16,0
6	4,8	0,12	0,29	49	320	11,0
16	2,4	0,22	0,29	20	305	4,0
20	1,2	0,40	0,27	10	280	1,7
22	0,4	0,66	0,31	4	200	—

\* Индивидуальное соединение с химической формулой



Для более детального анализа конформации молекул ПАБИ-Р в работе выполнено изучение оптических свойств молекул ПАБИ-Р — двойного лучепреломления в потоке, которое, как было продемонстрировано экспериментально [6], является наиболее чувствительной к конформации макромолекул физической характеристикой. При сопоставлении оптических свойств молекул полимеров, растворимых в концентрированной серной кислоте, особое значение имеет одновременное исследование сопоставляемых полимеров в одной и той же кислоте и в одном и том же динамооптиметре. Это обусловлено тем, что хотя значения характеристической вязкости раствора ПАБИ, как следует из данных работы [7],

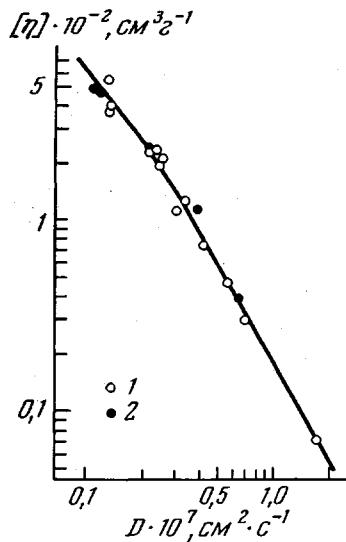


Рис. 4

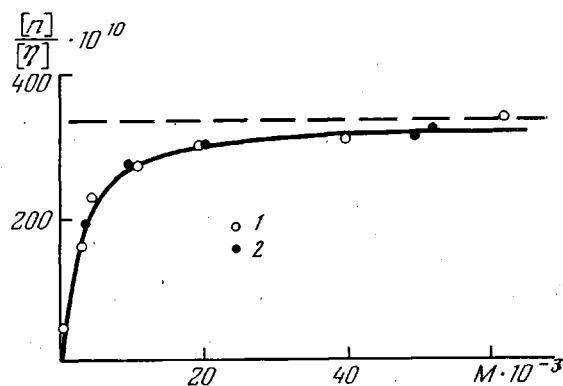


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от коэффициентов поступательной диффузии  $D$  для ПАБИ-Р (1) и для ПАБИ (2) в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Рис. 5. Молекулярно-массовая зависимость оптического коэффициента сдвига  $[n]/[\eta]$  для ПАБИ-Р (1) и ПАБИ (2) в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

в 96 и 98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  различаются незначительно, однако в используемых для агрессивных растворителей тефлоновых динамооптиметрах, в отличие от металлических приборов, со временем могут изменяться такие рабочие параметры, как величина зазора между ротором и статором, что может приводить к дополнительным погрешностям эксперимента.

Поэтому были выполнены параллельные измерения  $[\eta]$  и характеристических величин двойного лучепреломления в потоке  $[\pi]$  для ПАБИ-Р и ПАБИ в одной и той же 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Поскольку величина отношения  $[\pi]/[\eta]$  для жесткоцепных молекул ПАБИ зависит от ММ, то для сравнения были выбраны образцы ПАБИ и ПАБИ-Р с близкими характеристическими вязкостями. На рис. 2 и 3, а, б представлены экспериментальные данные для образцов ПАБИ. Эти повторные (через 6 лет) измерения свойств растворов ПАБИ позволили, помимо сопоставления со свойствами ПАБИ-Р, подтвердить также, что строение макромолекулы ПАБИ существенно не изменяется во времени.

Из данных таблицы и рис. 2 видно, что образцы ПАБИ-Р и ПАБИ, близкие по молекулярной массе, характеризуются практически одинаковыми величинами  $[\pi]/[\eta]$ . Существенно также, что и характер изменения величин  $[\pi]/[\eta]$  молекул ПАБИ и ПАБИ-Р в широком диапазоне ММ, как видно из рис. 5, одинаков. Практически совпадает предельное значение оптического коэффициента сдвига в гауссовой области молекулярных масс. Величина начального наклона кривой  $[\pi]/[\eta]=f(M)$  в области  $M \rightarrow 0$  соответствует и величина  $[\pi]/[\eta]$  образца 13 [8]. Величины  $([\pi]/[\eta])_\infty$  и  $d([\pi]/[\eta])/dM$ , как следует из теории оптических свойств жесткоцепных полимерных молекул [9], взаимосвязаны и определяются важнейшими конформационными характеристиками макромолекулы — вели-

чиной оптической анизотропии мономерного звена  $\Delta a$  и равновесной жесткостью макромолекулы, например значением  $A$  ( $A$  — длина статистического сегмента Куна). Совпадение хода кривой  $[n]/[\eta] = f(M)$  в широком интервале ММ сопоставляемых полимеров означает, что молекулы ПАБИ и ПАБИ-Р в растворе характеризуются близкими оптическими параметрами и одинаковой равновесной жесткостью. По оптическим данным  $A = 300 \pm 20 \text{ \AA}$ .

Существенным является также хорошее совпадение характеристических углов ориентации  $[\chi/g]$  образцов ПАБИ-Р и ПАБИ. Величина  $[\chi/g]$  в соответствии с теорией [10] определяется коэффициентом вращательной диффузии молекул  $D_r$ . Близость значений  $[\chi/g]$  для образцов соответствующей ММ свидетельствует о том, что молекулы ПАБИ-Р и ПАБИ характеризуются и одинаковой вращательной подвижностью.

Приведенные гидродинамические и оптические характеристики молекул ПАБИ-Р и их сопоставление со свойствами ПАБИ показывает, что специальный синтез ПАБИ-Р, который приводит к увеличению регулярности химической структуры макромолекулы — симметричному расположению соседних бензимидазольных циклов в цепи — не вызывает заметного изменения равновесной жесткости молекул ПАБИ в растворе и оптической анизотропии единицы длины цепи. Этого, очевидно, и следовало ожидать из принципа аддитивности гибкостей, сформулированного в работе [11], поскольку изменение направления бензимидазольного цикла в молекулярной цепи ПАБИ не сопровождается изменением углов поворота и средних длин внутримолекулярных осей вращения.

В заключение авторы выражают благодарность В. Н. Цветкову за ценные замечания при обсуждении, Т. В. Филипповой, В. Р. Петрову и А. А. Бойкову за участие в экспериментальной части работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Новаковский В. Б., Бушин С. В., Диценко С. А., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1959; Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 7, p. 583.
2. Штеникова 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.
3. Гельмонт М. М., Акулин Ю. И., Еремеева Г. И., Никулин Д. А., Стрелец Б. Х., Эфрос Л. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 296.
4. Коршак В. В. Разновидность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 267.
5. Гельмонт М. М., Акулин Ю. И., Стрелец Б. Х., Эфрос Л. С. Химия гетероцикл. соед., 1983, № 7, с. 975.
6. Цветков В. Н., Штеникова И. Н., Рюмцев Е. И., Пирогова Г. Ф. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 7, с. 1583.
7. Лавренко П. Н., Окатова О. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 206.
8. Shtennikova I. N., Peker T. V., Garmonova T. I., Michailova N. A. Europ. Polymer J., 1984, v. 20, № 10, p. 1003.
9. Цветков В. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 3, с. 670.
10. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 95.
11. 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.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18.II.1985

#### HYDRODYNAMIC AND OPTIC PROPERTIES OF POLYAMIDES CONTAINING BENZIMIDAZOL CYCLES SYMMETRICALLY INCORPORATED INTO THE CHAIN

Lavrenko P. N., Shtennikova I. N., Garmonova T. I.,  
Mikryukova O. I., Gel'mont M. M., Efros L. S.

#### Summary

Translational diffusion, intrinsic viscosity and flow birefringence of polyamido-benzimidazols solutions of sulfuric acid having various types of incorporated benzimidazol cycles into the molecular chain have been studied. An increase of the fraction of benzimidazol cycles in the «head-to-head» position from 2/3 to 1 is shown not to result in the essential change of the equilibrium rigidity of polymer molecules in solution and optical anisotropy of the unit of the chain length.