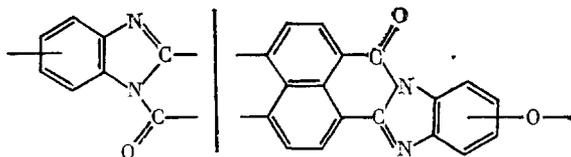


УДК 541.64:535.5:546.26

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Погодина Н. В., Старченко Л. В., Цветков В. Н.,
Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х., Лекае Т. В.

Исследования конформационных свойств полинафтоиленбензимидазолов (НБИ) в 96%-ной H_2SO_4 методами поступательной диффузии и вискозиметрии показали [1], что молекулы этого полимера проявляют гидродинамические свойства, характерные для гибких макромолекулярных цепей, а повышенная длина сегмента Куна $A=50 \cdot 10^{-8}$ см по сравнению с типично гибкоцепными полимерами обусловлена только размерами мономерного звена. В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено ДЛП в сернокислотных растворах образцов НБИ со следующей структурой мономерного звена:



Кроме того, был изучен один образец, не содержащий кислородной связи между звеньями цепи.

Все образцы НБИ получены методом, описанным в работе [2]. Растворителем служила 96%-ная H_2SO_4 с вязкостью $\eta_0=22,24 \cdot 10^{-2}$ г·с⁻¹·см⁻¹, плотностью $\rho=1,835$ г·см⁻³ и показателем преломления $n=1,435$ при 21°. Использовали вискозиметр Оствальда с временем течения растворителя 67,8 с и градиентом скорости $g=53$ с⁻¹. Исследования ДЛП выполняли на установке с использованием модуляции эллиптической поляризации света и фотоэлектрической регистрацией эффекта [3, 4]. Сернокислотные растворы НБИ имели темно-красный цвет, что затрудняло регистрацию двойного лучепреломления. В качестве источника света применяли He-Ne лазер ЛГ-75 с длиной волны $\lambda=6328 \cdot 10^{-8}$ см и мощностью излучения 25 мВт. Компенсатором служила слюдяная пластинка с разностью фаз $\delta=(0,093 \pm 0,005) 2\pi$.

На рис. 1 представлены зависимости угла χ (где $\frac{\pi}{4} - \chi$ — угол образуемый

оптической осью раствора с направлением потока) от градиента скорости g для ряда образцов НБИ. Для высокомолекулярных образцов НБИ зависимости $\chi=f(g)$ имели нелинейный характер (рис. 1), поэтому начальные наклоны χ/g определяли в области минимально доступных градиентов скорости $g=(30-100)$ с⁻¹ и концентраций полимера $c=(3-0,3) \cdot 10^{-4}$ г/см³. В то же время интервал используемых концентраций был ограничен сверху $c < 5 \cdot 10^{-4}$ г·см⁻³ из-за высокой поглощающей способности

растворов. По этой причине получить значения $\left[\frac{\chi}{g} \right] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left(\frac{\chi}{g} \right)$ для трех низ-

комолекулярных образцов НБИ, характеризующихся малой величиной ДЛП $[n] < 30 \cdot 10^{-8}$ г⁻²·см⁴·с², не удалось. Использовали тефлоновый термостатируемый дина-

мооптиметр с высотой ротора по ходу светового луча $l=1,5$ см и зазором $\Delta r = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ см. Все исследования проводили при 21° .

Характеристические значения вязкости $[\eta]$, ориентации $[\chi/g]$ (рис. 2) и двойного лучепреломления $[\mathbf{n}] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{gc\eta_0}$ (рис. 3), полученные экстра-

поляцией измеряемых величин к $c \rightarrow 0$, представлены в таблице. Там же приведены значения ММ образцов $M_{ДП}$, определенные ранее [1] по диффузии и вязкости (при значении гидродинамического инварианта $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-10}$ эрг/град).

Учитывая гибкоцепное строение молекул НБИ [1], зависимость величины $[\mathbf{n}]/[\eta]$ от ММ (таблица) интерпретируется в рамках представлений, разработанных для гибких полимерных цепей [5]. Как известно,

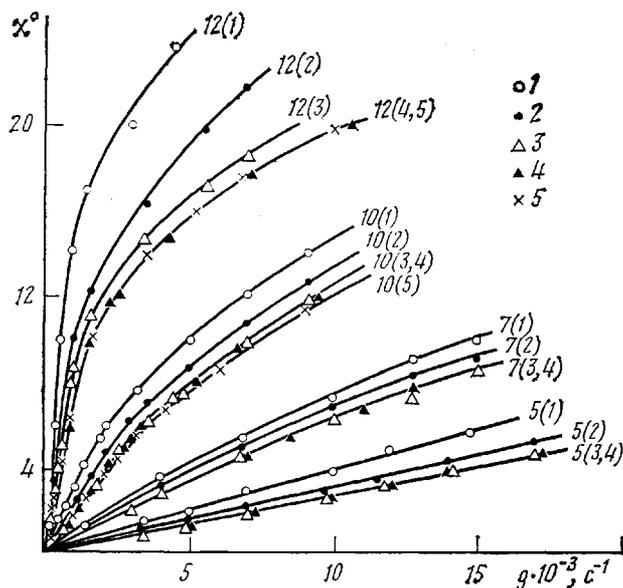


Рис. 1. Зависимость χ от g для образцов НБИ в H_2SO_4 . Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице, цифры в скобках указывают на различные концентрации раствора c , г/см³: 5 (1) — 0,045; 5 (2) — 0,028; 5 (3, 4) — 0,019 и 0,015; 7 (1) — 0,0078; 7 (2) — 0,006; 7 (3, 4) — 0,0041 и 0,003; 10 (1) — 0,02; 10 (2) — 0,018; 10 (3, 4) — 0,011 и 0,007; 10 (5) — 0,0055; 12 (1) — 0,027; 12 (2) — 0,015; 12 (3) — 0,009; 12 (4, 5) — 0,0069 и $0,0029 \cdot 10^{-2}$

свойства молекул типичных гибкоцепных полимеров при уменьшении длин цепи в области низких ММ также отклоняются от свойств гауссовой модели.

В явлении ДЛП это проявляется в уменьшении $[\mathbf{n}]/[\eta]$ с уменьшением ММ в области олигомеров [6–9]. Однако указанные экспериментальные зависимости $[\mathbf{n}]/[\eta] = f(M)$ не соответствуют теории ДЛП для кинетически жестких червеобразных цепей [10–12] и значительно лучше интерпретируются с позиций теории фотоупругости набухших ланжевенных сеток [7, 9]. Это значит, что в области малых ММ червеобразная цепь не может служить хорошей моделью для адекватного описания динамооптических свойств столь гибких молекул, как молекулы НБИ. Последнее относится и к экспериментальным данным для НБИ в области больших ММ, где значения $[\mathbf{n}]/[\eta]$ продолжают увеличиваться с ростом ММ в противоположность тому, что всегда имеет место для жесткоцеп-

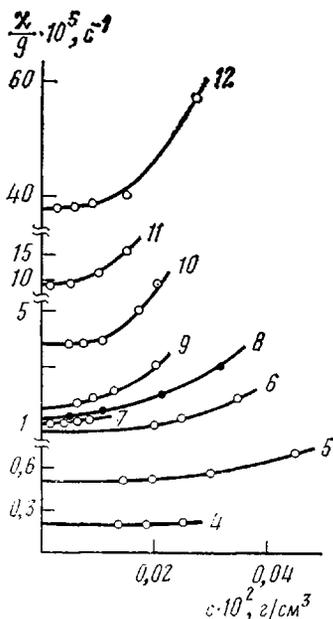


Рис. 2

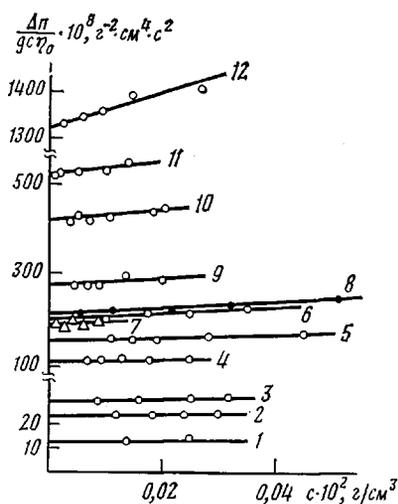


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ от c для образцов НБИ в H_2SO_4 . Здесь и на рис. 3 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 3. Зависимость $\Delta n/gc\eta_0$ от c для образцов НБИ в H_2SO_4

ных полимеров. Поэтому зависимость $[n]/[\eta]$ от ММ для НБИ в области больших ММ следует интерпретировать как результат заметного вклада, вносимого эффектом макроформы [5] в наблюдаемое ДЛП, что характерно для гибкоцепных полимеров. В соответствии с этим величина $[n]/[\eta]$ в гауссовой области значений ММ определяется соотношением [5]

$$\frac{[n]}{[\eta]} = BA[\beta_i + \beta_{f_s}] + \frac{0,23\Phi}{\pi N_A RT} \frac{(n^2+2)^2}{n} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \frac{M}{[\eta]} \quad (1)$$

Здесь β_{f_s} — оптическая анизотропия единицы длины цепи за счет эффекта макроформы, которая определяется выражением [10]

$$\beta_{f_s} = \frac{M_L}{2\pi N_A \bar{v}} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2, \quad (2)$$

где β_i — собственная оптическая анизотропия единицы длины; M_L — ММ единицы длины; \bar{v} — удельный парциальный объем полимера; dn/dc — инкремент показателя преломления системы; Φ — постоянная Флори; n — показатель преломления растворителя; оптический коэффициент $B = \frac{4\pi}{45kTn} (n^2+2)^2$.

На рис. 4 экспериментальные данные представлены в координатах $[n]/[\eta] = f(M/[\eta])$. Точки в гауссовой области значений ММ ложатся на прямую, наклон которой выражается соотношением

$$\frac{[n]_f}{M} = \frac{0,23\Phi}{\pi N_A RT} \frac{(n^2+2)^2}{n} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2, \quad (3)$$

где $[n]_f$ — характеристическое ДЛП макроформы. Эта формула позволяет определить постоянную Флори. Отрезок, отсекаемый прямой на оси орди-

**Гидродинамические и оптические характеристики молекул
нафтолбензимидазола в 96%-ной серной кислоте**

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{см}^3/\text{г}$	$[\eta] \cdot 10^8, \text{г}^{-2} \cdot \text{см}^4 \cdot \text{с}^2$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}, \text{г}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^2$	$[\chi/g] \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$M_D \eta \cdot 10^{-4}$	G
1	0,17±0,02	12,8±1,5	75±3	—	0,14	—
2	0,20±0,02	25±3	125±5	—	0,20	—
3	0,20±0,02	29±4	145±5	—	0,32	—
4	0,50±0,05	120±10	240±10	0,20±0,05	1,20	—
5	0,60±0,05	155±10	260±10	0,50±0,07	1,30	0,68
6	0,8±0,1	210±10	265±10	0,8±0,1	2,58	0,42
7	0,7±0,1	185±10	265±10	1,0±0,2	2,20	0,69
8	0,8±0,1	215±10	270±10	1,0±0,2	2,58	0,52
9	1,0±0,1	270±10	270±10	1,3±0,3	4,25	0,33
10	1,5±0,1	400±20	270±10	4,0±0,5	6,60	0,43
11	1,9±0,2	530±30	280±10	9±1	15,4	0,33
12	4,3±0,3	1300±50	300±15	40±5	68,0	0,15
13*	0,60±0,05	300±10	500±30	0,6±0,1	0,53	2,2

* Образец НБИ не содержит кислородной связи между звеньями.

нат, дает оптический коэффициент сдвига $([\eta]/[\eta])_s$, соответствующий ДЛП, вызванному сегментной анизотропией цепи. Используя экспериментальное значение наклона прямой, проведенной методом наименьших квадратов $[\eta]_f/M = 2,92 \cdot 10^{-12} \text{ г}^{-2} \cdot \text{см}^4 \cdot \text{с}^2$ и величину инкремента показателя преломления в системе НБИ — серная кислота $\frac{dn}{dc} = 0,43$ [1] получа-

ем для постоянной Флори $\Phi = (2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{23}$. При расчете прямой точки, принадлежащие олигомерной области ММ, не принимали во внимание. Корреляция полученного значения $\Phi = 2,7 \cdot 10^{23}$ с соответствующими величинами постоянной Флори, предсказываемыми в различных теориях [13], указывает на адекватность молекулярной модели, используемой для описания динамооптического поведения молекул НБИ в растворе. Учет анизотропии микроформы по формуле (2) приводит к величине $\beta_{fs} = 17,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$. При этом значение удельного парциального объема принималось равным $\bar{v} = 0,7$ по данным работ [14–17], а величина $M_L = 25,0 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$.

Используя отсекаемый на оси ординат отрезок $[\eta]/[\eta]_s = 250 \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, величину $\beta_{fs} = 17,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, а также значение равновесной жесткости из гидродинамических данных $A = 50 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [1] по формуле (1) получаем значение собственной анизотропии $\beta_i = 45,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, существенно превышающее соответствующие значения для всех исследованных ранее ароматических полимеров [10, 18–22].

Экспериментальные значения $\left[\frac{\chi}{g}\right]$ и $[\eta] \frac{[\eta]}{[\eta]} \cdot 10^{10}, \text{г}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^2$

использовались для определения коэффициента G , входящего в уравнение

$$G = \left[\frac{\chi}{g}\right] RT/M[\eta]\eta_0 \quad (4)$$

Полученные значения G в гауссовой области ММ убывают с увеличением ММ, что соответствует свойствам кинетически гибких цепей [23, 24]. При этом абсолютные значения коэффициента G в несколько раз ниже соответствующих значений G , экспериментально получаемых для жесткоцепных полимеров в гауссовой области ММ. Таким образом, данные по характеристической ориентации подтверждают

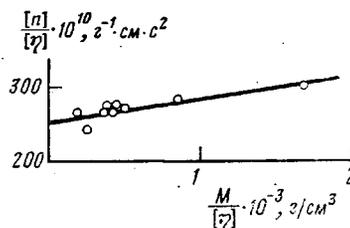


Рис. 4. Зависимость приведенного ДЛП $[\eta]/[\eta]$ от $M/[\eta]$ для образцов НБИ в H_2SO_4 .

гибкоцепное строение молекул НБИ. В таблице представлены также результаты, полученные для образца 13, не содержащего атома кислорода между повторяющимися звеньями цепи. Высокие значения $[\eta]/[\eta]$ и G при сравнительно малой ММ образца НБИ 13 могут быть вызваны повышенной жесткостью его цепи в сравнении с первым полимером.

Основным результатом работы является тот факт, что значительная величина $[\eta]/[\eta]$, обнаруженная в сернокислотных растворах НБИ со структурой типа I, вызвана не повышенной равновесной жесткостью цепи, а большой оптической анизотропией его молекул. Последняя может быть обусловлена присутствием в цепи полимера сильно анизотропных нафто-инденбензимидазольных циклов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 1, с. 86.
2. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Аддыржаева Ф. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 68.
3. Пеньков С. Н., Степаненко В. З. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, № 4, с. 156.
4. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченко А. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1326.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
6. Фрисман Э. В., Сибилева М. А. Высокомолек. соед. А, 1965, т. 7, № 4, с. 674.
7. Цветков В. Н., Гармонова Т. И., Станкевич Р. П. Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, № 6, с. 980.
8. Thurston G. B., Schrag J. L. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 7, p. 1331.
9. Гармонова Т. И., Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Цветков В. Н., Коровина Е. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 884.
10. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 98.
11. Цветков В. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 3, с. 670.
12. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1571.
13. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. N. Y.: Harper & row., 1971.
14. Preston J., Black W. B., Hofferbert W. L. J. Macromolec. Sci. A, 1973, v. 7, p. 45.
15. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Астапенко Э. П., Окатова О. В., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 320.
16. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Новаковский В. Б., Диденко С. А., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудряцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1959.
17. 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, № 10, с. 2343.
18. Погодина Н. В., Богатова И. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 7, с. 1405.
19. Цветков В. Н., Михайлова Н. А., Новаковский В. Б., Волохина А. В., Раскина А. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1028.
20. Штенникова И. Н., Пекер Т. В., Гармонова Т. И., Колбина Г. Ф., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудряцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2510.
21. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Поживилко К. С., Калмыкова В. Д., Куличихина Т. А., Волохина А. В., Кудряцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2185.
22. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Хрусталева А. З., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 205.
23. Peterlin A. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, № 1, p. 224.
24. Daum U. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 1, p. 141.

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

Поступила в редакцию
5.V.1985