

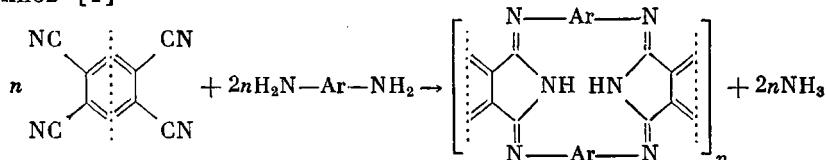
УДК 541.64:539.55

## ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИГЕКСАЗОЦИКЛАНОВ

Силинг С. А., Пономарев И. И., Васильев В. Г.,  
Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В.,  
Коршак В. В.

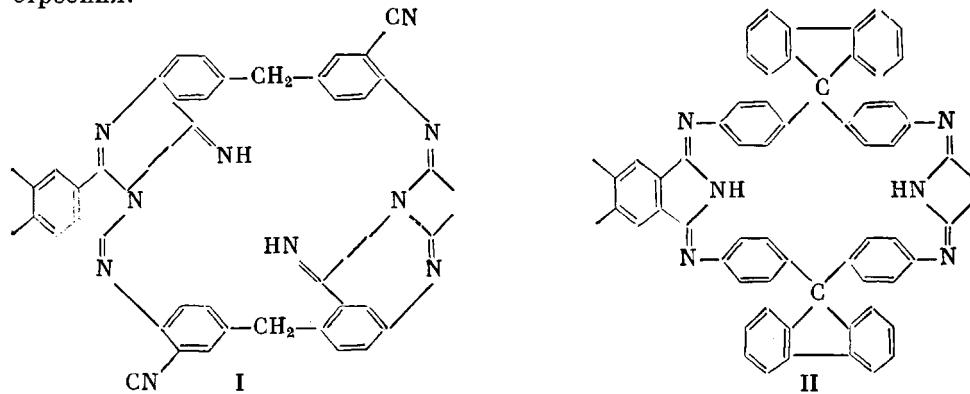
Изучены вязкостные свойства полигексазоцикланов в аprotонном растворителе — N-метилпирролидоне и протонном — муравьиной кислоте. В амидных растворителях полигексазоцикланы находятся в виде метастабильных агрегатов, и их растворы являются переходными к коллоидным. В муравьиной кислоте образуются молекулярно-дисперсные растворы, и их вязкость в 2,5–3 раза выше, чем в N-метилпирролидоне, а при разбавлении еще более возрастает (полиэлектролитный эффект). При концентрации растворов >10–15% наблюдается гелобразование.

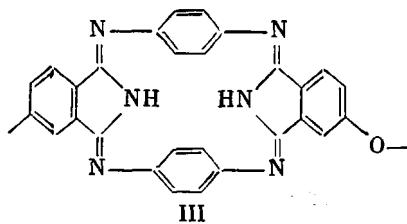
Полимеры с макрогетероциклями в цепи — полигексазоцикланы (ПГЦ) получают поликонденсацией тетранитрилов тетракарбоновых кислот и диаминов [1]



Химическое строение ПГЦ оказывает значительное влияние на их свойства, в частности на растворимость. Так, полимеры на основе тетранитрила пиromеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина растворимы только в серной кислоте. Использование в качестве исходных двух- и трехъядерных диаминов и тетранитрилов с кислородными мостиками между фенильными ядрами, а также диаминов с боковыми карбовыми группировками приводит к образованию полимеров, растворимых в аprotонных растворителях.

В литературе полностью отсутствуют данные о растворах ПГЦ. В тоже время особенности строения этих полимеров, а именно наличие в полимерной цепи макрогетероциклов, позволили ожидать проявления специфики свойств растворов указанных полимеров по сравнению с другими жесткоцепными полимерами. Поэтому цель настоящей работы — исследование свойств разбавленных и концентрированных растворов ПГЦ. В качестве объектов исследования были выбраны полимеры следующего строения:





Исходя из строения ПГЦ можно полагать, что полимерные цепи I и II должны обладать весьма высокой жесткостью, причем цепь I, в макропикле которой содержится система конденсированных гетероциклов, по-видимому, должна быть наиболее жесткой. Заметим, что жесткоцепные макромолекулы могут иметь как развернутую конфигурацию цепи, так и свернутую. Цепь полимера III имеет шарнирный атом кислорода в межмакроциклическом фрагменте и поэтому должна быть значительно менее жесткой.

Все ПГЦ вследствие наличия в них хромофорных групп окрашены, причем их цвет изменяется от темно-желтого до черного в зависимости от строения полимера и степени завершенности реакции. Интенсивно окрашены, сильно поглощают свет и растворы полимеров вплоть до тех степеней разбавления, при которых обычно измеряют ММ полимеров. Это исключало возможность использования оптических методов, обычно применяемых для исследования ММ и конформационных характеристик полимеров в разбавленных растворах.

При исследовании вязкостных свойств разбавленных растворов ПГЦ в N-метилпирролидоне и ДМСО было установлено, что вне зависимости от степени завершенности реакции приведенная вязкость 0,5%-ных растворов полимеров ( $0,02 \text{ м}^3/\text{кг}$ ) намного ниже той, которую можно было ожидать для жесткоцепных полимеров, исходя из данных по степени завершенности реакции. Действительно, согласно расчету по уравнению

$$n = \frac{1}{1 - x}$$

( $n$  — степень полимеризации,  $x$  — степень завершенности реакции), степень полимеризации при степени завершенности реакции 97–98% составляет 23–50, что отвечает полимерам с  $M = (1,3–3,5) \cdot 10^4$  (в зависимости от ММ элементарного звена полимера). В то же время характеристическая вязкость жесткоцепных полиамигидразидов близкой ММ превышает  $0,3 \text{ м}^3/\text{кг}$  [2]. Другой аномалией является то, что приведенная вязкость 0,3–1%-ных растворов полимеров в аprotонных растворителях не зависит от концентрации, как это видно на примере полимера III (рис. 1, кривая 3).

Для понимания указанных фактов очень важными являются результаты, полученные при центрифугировании 1%-ных растворов ПГЦ в аprotонных растворителях<sup>1</sup>. При этом происходит полное осаждение всех изученных полимеров. Совокупность приведенных данных дает основание полагать, что ПГЦ находятся в растворе в виде метастабильных агрегатов, т. е. растворы этих полимеров в аprotонных растворителях являются не истинными, а переходными к коллоидным или коллоидными. В пользу данного предположения свидетельствуют результаты, полученные методом электронной микроскопии<sup>1</sup>, согласно которым проекции частиц полимера I представляют собой пирамидки размером до  $1000^\circ \text{Å}$ .

Для независимой оценки формы агрегатов исследовали концентрационную зависимость удельной вязкости 1–3%-ных растворов полигексазоцикланов в N-метилпирролидоне<sup>2</sup>. При этом исходили из аналогии вязкости растворов ПГЦ и коллоидных растворов, подчиняющихся в предположении о сферической форме макромолекул и отсутствии взаи-

<sup>1</sup> Экспериментальные данные получены Г. И. Тимофеевой и Е. Ф. Титовой, которым авторы выражают искреннюю благодарность.

<sup>2</sup> Приведенная вязкость растворов в этом интервале концентраций и вплоть до 10% практически не зависит от концентрации.

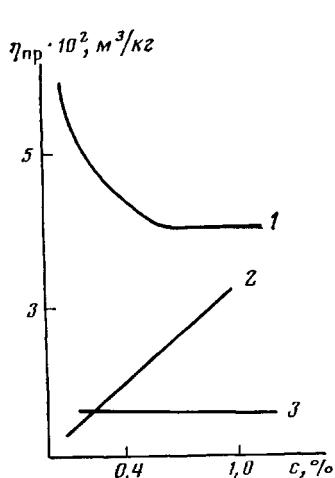


Рис. 1

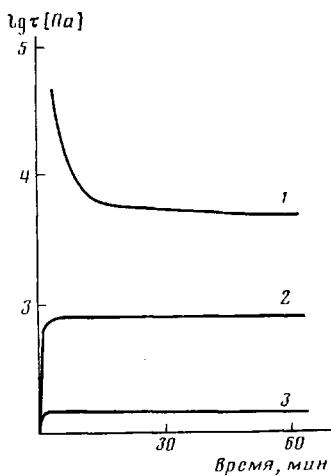


Рис. 2

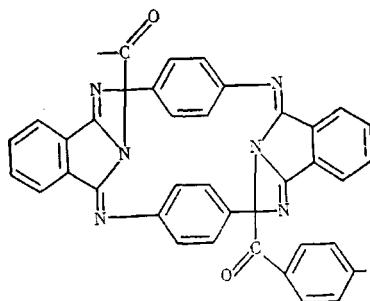
Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости разбавленных растворов ПГЦ-III в 96% (1) и в 85%-ной муравьиной кислоте (2), а также в N-метилпирролидоне (3)

Рис. 2. Зависимости напряжения от деформации при 30° и скорости сдвига 0,85 с<sup>-1</sup> для концентрированных растворов ПГЦ в N-метилпирролидоне для полимеров I (1), II (2) и III (3). c=45 (1, 3) и 30% (2)

модействия между ними уравнению Эйнштейна  $\eta_{vd} = \eta_0(1 + 2,5\phi)$ , где  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $\phi$  — объемная доля растворенного вещества в растворе.

При отклонении формы частиц от сферической значение коэффициента при  $\phi$  существенно возрастает с увеличением анизометрии частиц [3]. Исходя из того, что значение этого коэффициента для ПГЦ оказалось равным 20–50, можно считать, что агрегаты ПГЦ в растворе анизометричны, что в общем согласуется с данными электронной микроскопии.

Одной из причин образования агрегатов в N-метилпирролидоне, очевидно, является незначительное взаимодействие полимера с растворителем, обусловленное химическим строением исследованных ПГЦ. При введении в макромолекулу амидных групп, обуславливающих возникновение значительного межмолекулярного взаимодействия полимер — растворитель происходит кардинальное изменение свойств растворов полимеров. Так, приведенная вязкость 0,5%-ных растворов в N-метилпирролидоне полиамидогексазоциклоана строения



достигает 0,1 м<sup>3</sup>/кг и уменьшается при разбавлении раствора. Полиамидогексазоциклоаны такого строения не осаждаются при центрифугировании, т. е. их растворы являются истинными.

Полученные результаты поставили задачу поиска таких растворителей, в которых вследствие специфического взаимодействия полимер — растворитель не возникали бы агрегаты. Принимая во внимание наличие в

макрогетероцикле третичных аминогрупп, способных к протонизации<sup>3</sup>, а также литературные данные о растворимости жесткоцепных азотсодержащих полимеров [4, 5], целесообразно исследовать растворы ПГЦ в сильных протонных растворителях. В качестве такого растворителя была выбрана концентрированная (96 %-ная) муравьиная кислота, которая обладает явно выраженными протогенными свойствами, и изучена концентрационная зависимость вязкости растворов ПГЦ в муравьиной кислоте.

Приступая к этому этапу исследования, необходимо было прежде всего выяснить, не происходит ли химической деструкции ПГЦ в муравьиной кислоте. С этой целью 10 %-ный раствор полимера I в концентрированной муравьиной кислоте выдерживали при комнатной температуре в течение 4 сут, затем высаживали в воду, осадок отфильтровывали и исследовали методом ИК-спектроскопии. Сопоставление спектров исходного и конечного продуктов показало, что в спектре переосажденного из муравьиной кислоты полимера исчезает полоса 2220 см<sup>-1</sup>, соответствующая группе C≡N и появляется полоса 1650 см<sup>-1</sup>, отвечающая амидной группе. Это свидетельствует о гидролизе боковых групп C≡N в процессе высаживания полимера из раствора. В остальном ИК-спектры абсолютно идентичны. Приведенная вязкость 0,5 %-ного раствора ПГЦ в муравьиной кислоте после переосаждения возрастает в 3 раза, очевидно, вследствие увеличения взаимодействия полимера с растворителем. Приведенная вязкость 0,5 %-ного раствора полимера I с боковыми амидными группами и его ИК-спектр не изменяются после выдерживания 10 %-ного раствора в муравьиной кислоте в течение 48 ч и последующего высаживания в воду. То же относится и к полимеру II. Все эти данные позволяют заключить, что деструкции основной полимерной цепи ПГЦ в муравьиной кислоте не происходит.

На рис. 1 представлены зависимости приведенной вязкости  $\eta_{sp}$  от концентрации ПГЦ-III в муравьиной кислоте и N-метилпирролидоне (аналогичные кривые для других исследованных полимеров имеют тот же характер). Видно, что абсолютные значения приведенной вязкости раствора полимера в муравьиной кислоте значительно выше, чем в N-метилпирролидоне.

Обращает на себя внимание повышение приведенной вязкости раствора полимера в 96 %-ной муравьиной кислоте с уменьшением его концентрации (кривая 1). Наиболее вероятной причиной увеличения вязкости является то, что ПГЦ, представляющие собой слабые основания, в растворе муравьиной кислоты присоединяют протоны и становятся полионами. Поэтому увеличение приведенной вязкости может быть проявлением полиэлектролитного эффекта [6]. Это предположение подтверждается тем, что вязкость растворов полимеров в 85 %-ной муравьиной кислоте понижается с уменьшением концентрации раствора, как это видно на примере ПГЦ-III (рис. 1, кривая 2). Однако добавление воды в растворитель существенно снижает приведенную вязкость раствора, по-видимому, за счет того, что вода, уменьшая взаимодействие муравьиной кислоты с полимером, способствует его агрегации [7].

Значительное различие в свойствах разбавленных растворов ПГЦ в протонных и апротонных растворителях обусловило целесообразность сопоставления свойств концентрированных растворов полимеров в этих же растворителях.

Вязкость растворов полимеров в N-метилпирролидоне измеряли в интервале концентраций 10–45 вес.% с использованием ротационных вискозиметров «Реотест» и реогониометра с рабочим узлом конус – плоскость в интервале скоростей сдвига  $\dot{\gamma}=5 \cdot 10^{-2}–2 \cdot 10$  с<sup>-1</sup> и температур 20–50°. Необходимо отметить, что даже при наибольших концентрациях, при которых возможно растворение полимера (30–45 %), в растворах полимеров в N-метилпирролидоне не происходит гелеобразования.

<sup>3</sup> Об этом свидетельствует, в частности, способность ПГЦ к образованию хлоргидратов, которые разрушаются только под действием сильных оснований.

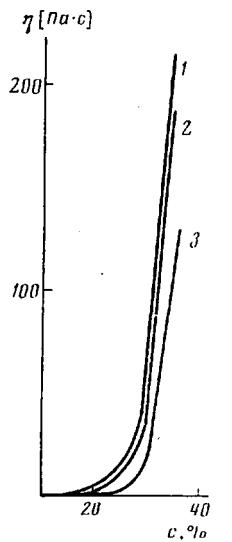


Рис. 3

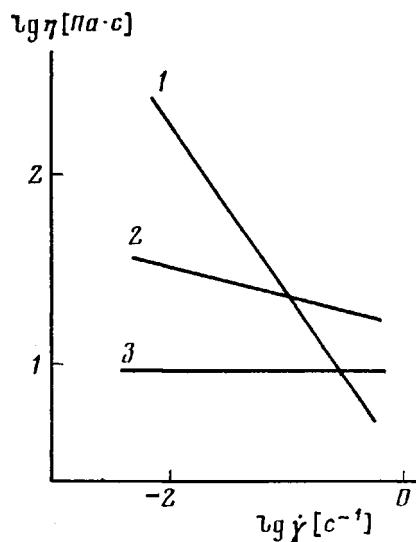


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости вязкости растворов ПГЦ-І в N-метилпирролидоне от концентрации для температуры 20° (1), 30° (2) и 60° (3)

Рис. 4. Кривые течения растворов ПГЦ в N-метилпирролидоне при 40° для полимеров I (1), II (2) и III (3).  $c=40$  (1, 3) и 30% (2)

Зависимость напряжения сдвига  $\tau$  от времени деформирования для полимеров II и III имеет монотонный характер (рис. 2, кривые 2, 3).

Для раствора полимера I при максимальной концентрации ( $c=45\%$ ) и 25–30° эта зависимость имеет экстремальный характер (рис. 2, кривая 1) с максимумом, свидетельствующим о том, что структурообразование значительно выражено [8] только в растворе этого полимера.

На рис. 3 приведена зависимость эффективной вязкости  $\eta$ , измеренной при одной и той же скорости сдвига, от концентрации раствора ПГЦ-І. Видно, что до  $c=20\%$  и в интервале  $c=20$ –30% вязкость растворов очень мала и слабо зависит от концентрации. Это является следствием упомянутого выше переходного характера указанных растворов, в которых не проявляется индивидуальная природа макромолекул, а взаимодействие между агрегатами отсутствует. Для растворов в этой области концентраций характерно ньютоновское течение. Лишь при  $c \approx 30\%$  происходит резкое возрастание вязкости, очевидно, вследствие взаимодействия агрегатов между собой. Это одновременно приводит к значительной зависимости вязкости от скорости сдвига, т. е. к неньютоновскому характеру течения (рис. 4). Существенно меньшая вязкость растворов полимера III и отсутствие зависимости его вязкости от скорости сдвига в той же области концентраций свидетельствует о полном отсутствии структурообразования в растворе данного полимера.

Концентрированные растворы ПГЦ в муравьиной кислоте, как и разбавленные, принципиально отличаются по свойствам от растворов в N-метилпирролидоне. Вязкость всех эквиконцентрированных растворов в муравьиной кислоте в ~3 раза выше, чем в N-метилпирролидоне.

Сопоставление температурных зависимостей вязкости концентрированных растворов ПГЦ в N-метилпирролидоне и муравьиной кислоте показало, что во всех случаях они подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 5) во всем исследованном интервале температур и концентраций. Энергия активации вязкого течения растворов в муравьиной кислоте (0,5 кДж/моль) в 8 раз меньше, чем в N-метилпирролидоне (4,18 кДж/моль), что находится в соответствии с рассмотренными выше свойствами разбавленных растворов.

Начиная с определенной концентрации (10%) в растворе муравьиной кислоты наиболее жесткоцепного (как мы предполагаем) полимера I, про-

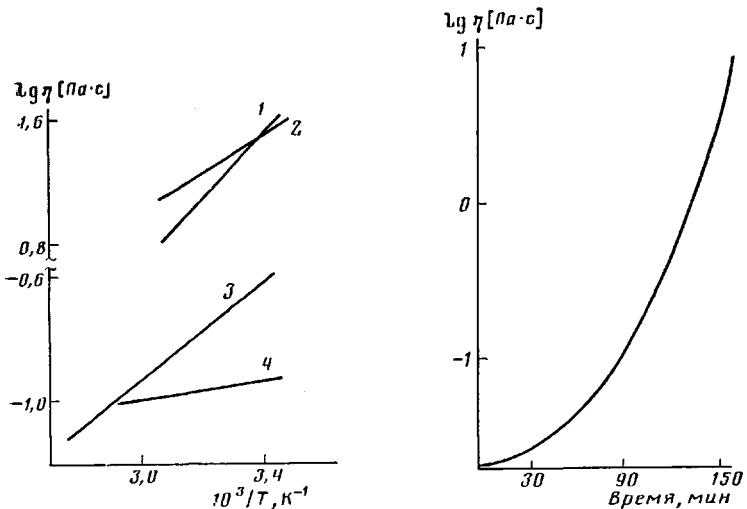


Рис. 5

Рис. 5. Температурные зависимости вязкости 30%-ных растворов ПГЦ-I (1), III (2) в N-метилпирролидоне и 10%-ных растворов ПГЦ-II в N-метилпирролидоне (3) и в муравьиной кислоте (4)

Рис. 6

Рис. 6. Зависимость вязкости 10%-ного раствора ПГЦ-I в муравьиной кислоте от времени

исходит гелеобразование, являющееся, очевидно, следствием взаимной укладки вытянутых макромолекул, как обнаружено ранее для растворов лестничных гетероциклических полимеров. Полимер III также способен к гелеобразованию, но при более высокой концентрации (17%), в то время как в растворах ПГЦ-II гели не образуются. Гелеобразование в ПГЦ-I отчетливо видно по изменению вязкости 10%-ного раствора в муравьиной кислоте во времени (рис. 6).

Модуль упругости 10%-ного геля ПГЦ-I по своей величине ( $6,2 \cdot 10^4$  Па) соответствует модулю упругости эквивалентного геля желатины [9]. Модуль упругости 17%-ного геля ПГЦ-III имеет существенно меньшее значение ( $0,087 \cdot 10^3$  Па).

Наибольшая легкость гелеобразования и большая величина модуля упругости геля ПГЦ-I определяется наибольшим межмолекулярным взаимодействием его макромолекул, обусловленным наличием в полимере боковых нитрильных групп. Образование комплекса CN-HCOOH способствует дополнительной поляризации группы CN, приводя тем самым к увеличению межмолекулярного взаимодействия. О большой прочности связей в гелях ПГЦ-I свидетельствует постоянство модуля упругости с повышением температуры вплоть до  $70^\circ$ , что отличает их от обычных термообратимых гелей, образованных физическими связями. Возможно, это объясняется высокой жесткостью макромолекул. Межмолекулярное взаимодействие в ПГЦ-III значительно меньше, что и снижает его способность к гелеобразованию.

Отсутствие гелеобразования в ПГЦ-II, растворенном в муравьиной кислоте, связано, по-видимому, с особенностями его химического строения. Действительно, ПГЦ-II содержит в макрогетероцикле боковую карбовую группировку. Эта группа создает стерические препятствия для эффективного контакта макромолекул и этим ослабляет их взаимодействие.

ПГЦ получали поликонденсацией тетранитрилов тетракарбоновых кислот и диаминов, взятых в мольном соотношении 1:2, в среде фенола (концентрация реагентов 0,3 м/л) при  $170\text{--}175^\circ$ . Реакцию контролировали по выделению аммиака и считали законченной при резком замедлении его выделения. Степень завершенности реакции при синтезе исследованных полимеров 97–98%. По окончании реакции полимер высаживали в метанол, переосаждали из N-метилпирролидона в метанол, сушили в вакууме при  $100^\circ$ . Выход полимера – 98%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Vinogradova S. V., Korshak V. V., Siling S. A., Solovyev V. N. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1984, v. 22, № 5, p. 1043.
2. Бронштейн Л. М., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Жиздюк Б. И., Чеголля А. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1789.
3. Жуков И. И. Коллоидная химия. Л.: Химия, 1949. 324 с.
4. Wrong C. P., Berry G. C. Polymer Preprints, 1976, v. 7, № 12, p. 413.
5. Chen D. Y., Venkatesh G. M., Burchel D. J., Shu P. H. C., Hsu S. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 3, p. 509.
6. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967, с. 226.
7. Wrong C. P., Berry G. C. Polymer, 1979, v. 20, № 2, p. 229.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 637 с.
9. Вейс А. Макромолекулярная химия желатина. М.: Пищевая промышленность, 1971. 478 с.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмeyанова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28.VI.1985

## VISCOSITY PROPERTIES OF POLYHEXAZO CYCLANES SOLUTIONS

Siling S. A., Ponomarev I. I., Vasil'ev V. G., Rogovina L. Z.,  
Slonimskii G. L., Vinogradova S. V., Korshak V. V.

### Summary

The viscosity properties of polyhexazocyclanes in N-methylpyrrolidone (aprotonic solvent) and formic acid (protonic solvent) have been studied. In amide solvents polyhexazocyclanes exist in the form of metastable aggregates and their solutions are transitional to colloid ones. In formic acid the molecular-disperse solutions are formed and their viscosity is 2.5-3 times higher than in N-methylpyrrolidone and is increased with dilution (the polyelectrolyte effect). For concentrations above 10-15% the gelation is observed.