

УДК 541.64:539.199

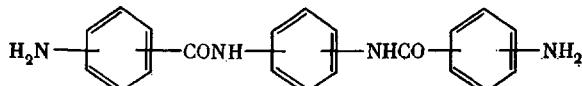
**ВЛИЯНИЕ РАЗНОЗВЕННОСТИ, СВЯЗАННОЙ  
С НЕСИММЕТРИЧНОСТЬЮ ОДНОГО ИЗ МОНОМЕРОВ,  
НА СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ**

Гельмонт М. М., Браверман Л. П., Смирнова В. Н.,  
Куличихин В. Г., Эфрос Л. С.

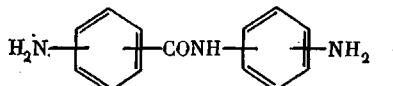
В результате сравнительного исследования термодинамической жесткости, реологических свойств концентрированных растворов, способности образовывать межмолекулярные водородные связи, а также изучения фазовых переходов из изотропного в ЖК-состояние показано, что регулярный и разнозвенный полиамидобензимидазолы практически не отличаются друг от друга.

Анализ литературных данных показывает, что неупорядоченность строения полимеров, другими словами разнозвенность, существенно влияет на весь комплекс физико-химических свойств полимерных материалов [1]. Влияние разнозвенности на такие свойства полимеров, как термостойкость, растворимость, способность к кристаллизации, особенно полно исследованы на примере ПЭ и его производных [2, 3]. Влияние строения на свойства в ряду ароматических полимеров изучено менее детально. Большинство исследований посвящено изучению разнозвенности в полигетероариленах, связанный с некоторым количеством незациклизованных звеньев [4–6]. Что касается разнозвенности, возникающей из-за несимметричности одного из мономеров, то этот вопрос освещен в литературе еще более скучно. Одним из немногих исследований в указанном направлении, наиболее часто упоминаемым в литературе, является серия работ Престона [7–9].

С использованием специально синтезированных симметричных диаминов и дихлорангидридов тере- или изофталевой кислоты был получен ряд полностью регулярных полимеров, содержащих только амидные связи и различные комбинации *m*- и *n*-фениленовых фрагментов



Из несимметричных бензанилидов общей формулы



которые могут вступать в полимерную цепь «голова к голове» и «голова к хвосту», Престон получил полимеры и назвал их ограниченно упорядоченными [9].

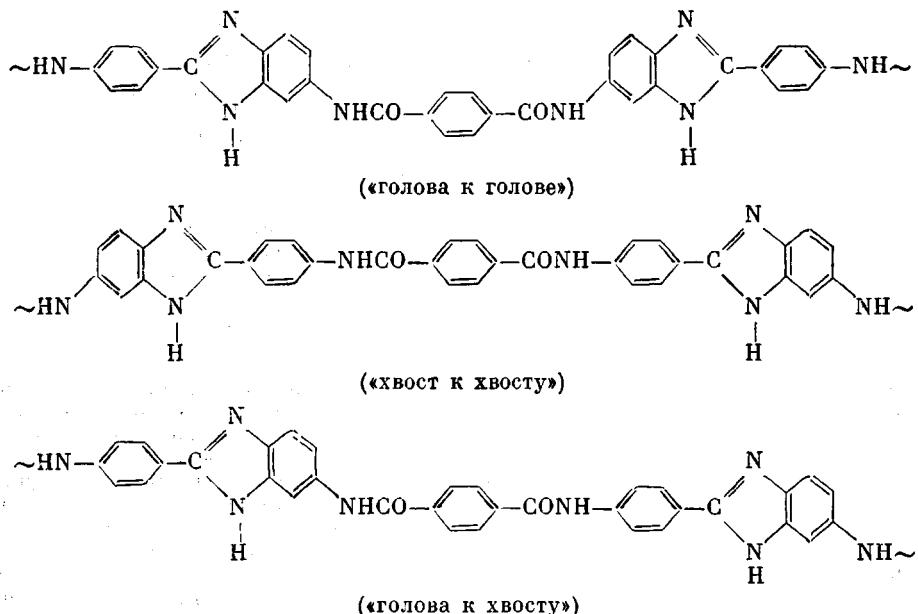
При сравнении температуры плавления и разложения, растворимости и некоторых других свойств упорядоченных и ограниченно упорядоченных полимеров было обнаружено большее влияние упорядоченности на свойства в случае полимеров, содержащих звенья *мета*-строения. Меньшее влияние строения на свойства в случае полимеров *пара*-строения Престон объяснил их повышенной жесткостью [10].

С использованием корреляционного уравнения, выведенного для близкой к исследуемой реакционной серии [11], была оценена сравнительная реакционная способность различных бензанилидов. Оказалось, что в бензанилиде, имеющем *пара*-строение, активности групп NH<sub>2</sub> различаются в 30 раз, в то время как в бензанилиде, построенном из *мета*-звеньев, реакционные способности различаются менее чем в 2 раза. Очевидно, что из бензанилида *пара*-строения образуется более упорядоченный полимер, и поэтому менее отличный от строго регулярного, чем в случае бензанилида *мета*-строения. Скорее всего именно этим, а не различной жесткостью полимеров *мета*- и *пара*-строения могут быть объяснены некоторые различия в их свойствах.

Кроме того, сравниваемые Престоном полимеры отличаются не только степенью упорядоченности, но и составом. Так, в регулярных полимерах остаток *n*-аминобензойной кислоты составляет половину звеньев, тогда как в ограниченно упорядоченных полимерах эта доля составляет одну треть.

Таким образом, несмотря на большое число ароматических полимеров, получаемых из несимметричных мономеров и используемых в промышленности, проявления такого типа разнозвенности изучены крайне недостаточно.

В связи с этим в настоящей работе объектами исследования служили полиамиды на основе 2-(*n*-аминофенил)-5-аминобензимидазола и терефталоилхлорида, из которых получены сверхпрочные и сверхвысокомодульные волокна [12]. Из-за несимметричности исходного диамина образующийся полимер содержит звенья симметричного («голова к голове») и «хвост к хвосту») и несимметричного («голова к хвосту») строения



Это приводит к образованию, по терминологии Престона, ограниченно упорядоченного полимера (коэффициент микрогетерогенности  $K_m$  в зависимости от способа загрузки мономеров находится в пределах  $0,72 < K_m < 1,109$  [13]). Полимер строго регулярного строения был получен при использовании специально синтезированного мономера типа триадного звена [14].

В раствор, защищенный от влаги воздуха (вводом сухого азота), помещают 200 мл ДМАА с 6,18 г хлорида лития (0,7078 моля), прибавляют 5,2650 г (0,0235 моля) 2-(*n*-аминофенил)-5-аминобензимидазола и к охлажденному до 0° раствору в течение 30 мин при перемешивании присыпают 4,7714 г (0,0235 моля) терефталоилхлорида. Температуру реакционной массы в течение 30 мин повышают до комнатной и перемешивание продолжают еще 1 ч.

При получении полимера на основе изофталоилхлорида на 200 мл растворителя берут 16,5625 г (0,07394 моля) 2-(*n*-аминофенил)-5-аминобензимидазола и 15,0098 г (0,07394 моля) изофталоилхлорида.

Аналогично получают полимеры регулярного строения.

Характеристическую вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде при 25°.

Для измерения вязкости концентрированных растворов полиамидобензимидазола (ПАБИ) в ДМАА применяли реовискозиметр «Реотест» (ГДР). В серии реологических измерений свойств ПАБИ в серной кислоте использовали реогониометр ПИРСП-1 [15].

Количественные данные о мутности растворов получали на приборе ФЭК-56 с обогреваемыми цилиндрическими кюветами.

ИК-спектры пленок снимали на приборе UR-20. Пленки отливали из 1%-ных нейтрализованных растворов полимеров на специальной рамке, подсушивали в вакууме, высаживали дистиллированной водой, промывали и высушивали в вакууме при 130°. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения 830  $\text{cm}^{-1}$ , приписываемую неплоскому деформационному колебанию групп СН бензольного кольца [16].

Для выяснения влияния разнозвенности на свойства полимеров проведено сравнительное исследование свойств разнозвенного и регулярного ПАБИ. Изучали свойства растворов полимеров и пленок на их основе.

**Оценка величины сегмента Куна регулярного и разнозвенного ПАБИ.**

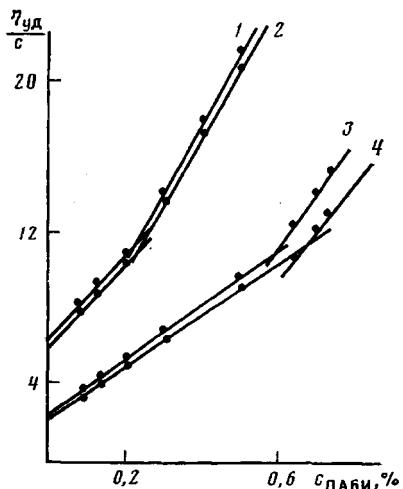


Рис. 1

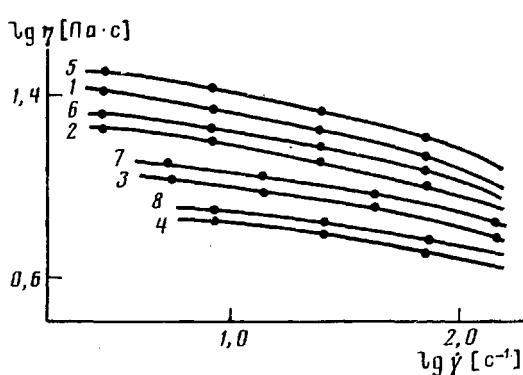


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости регулярного (1 и 3) и разнозаданного ПАБИ (2 и 4) в серной кислоте. ММ образцов ПАБИ приведены в таблице

Рис. 2. Кривые течения 4%-ных растворов регулярного (1-4) и разнозаданного ПАБИ (5-8) в ДМАА при 20 (1, 5), 40 (2, 6), 60 (3, 7) и 80° (4, 8)

В работе [17] предложена методика приближенной оценки термодинамической жесткости полимеров по значениям критических концентраций  $c^*$ , соответствующих резкому перегибу на кривой зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера; рассчитаны значения сегмента Куна для разнозаданного ПАБИ, хорошо совпадающие с результатами экспериментальных измерений.

Этот метод был применен нами для сравнения термодинамической жесткости регулярного и разнозаданного ПАБИ. Переосажденные, отмытые от примесей образцы ПАБИ близкой молекулярной массы<sup>1</sup> растворяли в 98,7%-ной серной кислоте.

На рис. 1 показана зависимость приведенной вязкости от концентрации для образцов регулярного и разнозаданного ПАБИ. На начальном участке эта зависимость — прямая линия. Затем, в относительно узкой области концентраций происходит переход к новой зависимости  $\eta_{уд}/c$  от  $c$ , причем на большом участке эта новая ветвь может быть приближенно изображена также прямой линией. Значения сегмента Куна, рассчитанные по значениям  $c^*$ , приведены в таблице.

#### Сопоставление величин сегмента Куна для регулярного и разнозаданного ПАБИ

Образец ПАБИ	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$ , дл/г	$c^*, \%$	Сегмент Куна, $\text{\AA}$	Образец ПАБИ	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$ , дл/г	$c^*, \%$	Сегмент Куна, $\text{\AA}$
Регулярный	13,2 61,8	2,6 6,5	0,60 0,24	222 211	Разнозаданный	12,1 63,1	2,3 6,2	0,70 0,21	206 230

Как показывают данные, представленные в таблице, значения сегмента Куна для образцов регулярного и разнозаданного ПАБИ практически совпадают. Не обнаружив различия в свойствах разбавленных растворов регулярного и разнозаданного ПАБИ, решили сравнить свойства их концентрированных растворов, где взаимодействие между макромолекулами сильнее и влияние регулярности строения на свойства может быть заметнее.

<sup>1</sup> Молекулярные массы определены Г. Б. Кузнецовой методом светорассеяния.

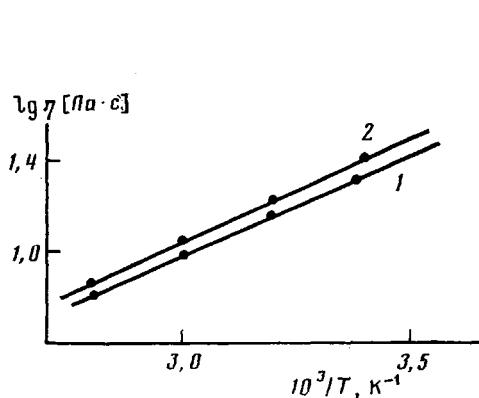


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $\lg \eta$  от  $1/T$  растворов регулярного (1) и разнозвенного (2) ПАБИ в ДМАА ( $\lg \gamma = 1,0$ ).  $E = 18,6$  (1) и  $19,1$  кДж/моль (2)

Рис. 4. Концентрационная зависимость мутности  $\tau$  растворов регулярного (1) и разнозвенного ПАБИ (2) в серной кислоте при  $20^\circ$

**Реологические свойства растворов ПАБИ и ДМАА.** Энергия активации вязкого течения  $E_a$ , величина которой связана с межмолекулярным взаимодействием, может служить косвенной характеристикой прочности структуры в растворе. Представляло интерес оценить влияние регулярности строения ПАБИ на значения  $E_a$ .

Для исследования были приготовлены 4%-ные растворы регулярного и разнозвенного ПАБИ в ДМАА. Использовали переосажденные и отмытые от примесей образцы полимеров с близкими значениями характеристической вязкости.

Кривые течения растворов обоих полимеров при различных температурах представлены на рис. 2. Из зависимости  $\lg \eta$  от  $1/T$ , которая является прямолинейной для обоих полимеров (рис. 3), найдены значения  $E_a$ . Эти значения оказались близкими: для регулярного ПАБИ 18,6, для разнозвенного 19,1 кДж/моль. Такое совпадение свидетельствует о том, что регулярность строения полимера не влияет на межмолекулярные взаимодействия в растворе.

**Фазовые переходы жидкокристаллическое — изотропное состояние растворов ПАБИ в серной кислоте.** Растворы разнозвенного ПАБИ в ДМАА не проявляют признаков ЖК-состояния вплоть до концентрации  $\sim 30\%$ . Однако сернокислотные растворы, уже начиная с концентрации 12–13%, имеют ярко выраженную анизотропию свойств [18]. При изучении фазового перехода системы из изотропного в ЖК-состояние пригодными и вполне информативными оказываются методы спектра мутности и вискозиметрии.

В работе [19] методом спектра мутности изучены фазовые превращения изотропный раствор — ЖК-раствор в системе разнозвенный ПАБИ —  $H_2SO_4$ . Для выявления влияния регулярности строения полимера на его свойства аналогичные исследования были проведены для сернокислотных растворов регулярного ПАБИ.

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость мутности для сернокислотных растворов регулярного и разнозвенного ПАБИ при  $20^\circ$ . Резкое нарастание мутности обоих образцов наблюдается в области 12–13%-ной концентрации, что указывает на фазовый переход из изотропного в ЖК-состояние этих растворов. При более высоких концентрациях фазовый переход из ЖК- в изотропное состояние сдвигается в область более высоких температур.

Зависимость температуры фазового перехода от концентрации полимеров представлена на рис. 5. Как видно, температуры фазовых переходов ЖК-раствор — изотропный раствор для регулярного и разнозвенного ПАБИ практически совпадают.

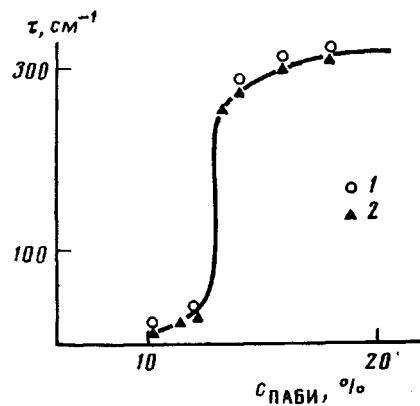


Рис. 4

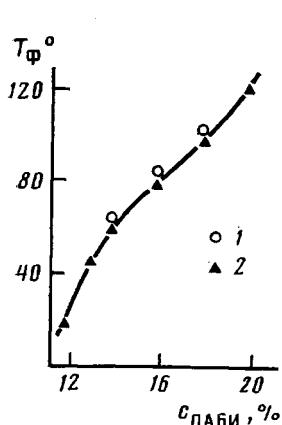


Рис. 5

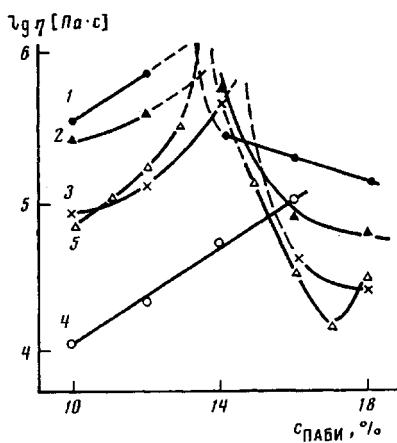


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость температуры фазового перехода  $T_f$  ЖК-раствор – изотропный раствор регулярного (1) и разнозвездного ПАБИ (2) в серной кислоте от содержания полимера

Рис. 6. Зависимость вязкости растворов регулярного (1–4) и разнозвездного ПАБИ (5) в серной кислоте от концентрации полимера при 20 (1, 5), 40 (2), 60 (3) и 80 $^{\circ}$  (4).  $\lg \gamma = -2$

Вязкостные свойства сернокислотных растворов ПАБИ также могут быть использованы при изучении фазовых переходов, поскольку эти растворы, начиная с определенной концентрации, являются жидкокристаллическими и обладают специфическими реологическими свойствами. На рис. 6 приведена зависимость  $\lg \eta$  от концентрации регулярного ПАБИ при разных температурах. Здесь же показана кривая, полученная для разнозвездного ПАБИ [20] (кривая 5). Сравнение ее с соответствующей кривой, снятой для раствора регулярного полимера, показывает, что при 20 $^{\circ}$  концентрационные границы перехода обоих полимеров из изотропного в ЖК-состояние примерно одинаковы и соответствуют 12–14%-ной концентрации.

Таким образом, и при сравнении свойств концентрированных растворов ПАБИ влияние регулярности строения не обнаружено.

**Оценка межмолекулярных взаимодействий в регулярном и разнозвездном ПАБИ по ИК-спектрам<sup>2</sup>.** Из литературы известно, что увеличение регулярности строения полимеров может привести к более плотной упаковке макромолекул и в связи с этим к увеличению силы межмолекулярных взаимодействий.

Удобным методом при изучении межмолекулярных взаимодействий является ИК-спектроскопия. Для исследования были отлиты пленки из обоих полимеров и часть из них термообработана при 380 $^{\circ}$  и остаточном давлении 0,1–0,3 Па.

В результате измерений оказалось, что в пределах погрешности работы прибора спектры как свежесформованных, так и термообработанных пленок регулярного и разнозвездного ПАБИ совпадают. Отсутствие различий в области колебаний C=O (1640 и 1662  $\text{cm}^{-1}$ ), а также в области гидридных и имидазольных колебаний NH (3290–3400  $\text{cm}^{-1}$ ) указывает на близкие по силе межмолекулярные взаимодействия в обоих полимерах.

Интересно сравнить также свойства волокон, полученных на основе регулярного и разнозвездного полимеров, поскольку влияние регулярности строения могло проявиться в высокоориентированном состоянии полимеров. Однако основные физико-механические свойства волокон, полученных в оптимальных условиях, такие как прочность, удлинение при раз-

<sup>2</sup> Авторы благодарят Н. П. Лексовскую и А. Э. Гали за помощь при получении и интерпретации ИК-спектров.

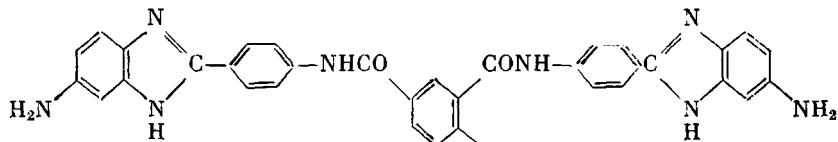
рыве, модуль упругости, температура начала деструкции и некоторые другие, оказались практически одинаковыми для обоих полимеров.

Проведенные исследования показали, что как свойства растворов, так и свойства пленок и волокон на основе регулярного и разнозвенного ПАБИ существенно не отличаются друг от друга.

Для выявления влияния жесткости, которая, по мнению Престона, может маскировать влияние разнозвенности на свойства, были синтезированы регулярный и разнозвенный аналоги ПАБИ, содержащие вместо терефталевой, остаток изофталевой кислоты.

Разнозвенный полимер с  $[\eta]=3-5$  дл/г в ДМАА с 3% хлорида лития получали низкотемпературной поликонденсацией 2-(*n*-аминофенил)-5-аминобензимидазола с изофталоилхлоридом. Как было показано ранее [13], этот полимер имеет низкую степень регулярности ( $0,73 < K_m < 0,97$ ).

Полимер регулярного строения с примерно таким же значением  $[\eta]$  получали поликонденсацией специально синтезированного симметричного диамина



с изофталоилхлоридом в ДМАА, содержащем хлорид лития.

Из обоих полимеров были сформованы пленки и волокна, однако и в этом случае различия в их свойствах отсутствовали.

Таким образом, разнозвенность, возникающая в исследованном ряду ароматических полимеров из-за несимметричности одного из мономеров, практически не влияет на свойства полимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Разнозвенность полимеров. М., 1977. 304 с.
2. Betachet H. C., Tarbet G. W. // J. Polymer Sci., 1960. V. 45. № 146. Р. 451.
3. Шифрина В. С., Самосадский Н. Н. Полиэтилен. М., 1961. 176 с.
4. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Кулажин В. Н., Заиков Г. Е., Мусеев Ю. В., Серенкова И. А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. С. 1153.
5. Bruck S. D. // Polymer. 1965. V. 5. № 9. Р. 435.
6. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., 1969. С. 211.
7. Preston J., Dobinson F. // J. Polymer Sci. B. 1964. V. 2. № 12. Р. 1171.
8. Preston J. // J. Polymer Sci. A-1. 1966. V. 4. № 3. Р. 529.
9. Preston J., Smith R. W. // J. Polymer Sci. B. 1966. V. 4. № 12. Р. 1033.
10. Preston J. // Chem. Technology. 1971. V. 11. Р. 664.
11. Курицын Л. В., Соколов Л. В., Гитис С. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1093.
12. Престон Дж. // Сверхвысокомодульные полимеры/Под ред. Чиферри А., Уорда И. Пер. с англ. под ред. Малкина А. Я. Л., 1983. С. 120.
13. 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.
14. Гельмонт М. М., Акулин Ю. И., Стрелец Б. Х., Эфрос Л. С. // Химия гетероциклических соед. 1983, № 7. С. 975.
15. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Кулапов Л. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226
16. Дезант И., Данц Р., Киммер Б., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976, с. 26.
17. Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 11. С. 869.
18. Смирнова В. Н., Прозорова Г. Е., Иовлева М. М., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 7. С. 527.
19. Смирнова В. Н., Прозорова Г. Е., Иовлева М. М., Авророва Л. В., Калмыкова В. Д. // Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. по жидкокристаллическим полимерам. Сузdal', 1982. С. 63.
20. Куличихин В. Г. Дис... докт. хим. наук. М.: ИПО «Химволокно», 1980. 210 с.

**INFLUENCE OF DIFFERENT UNIT STRUCTURE RELATED  
WITH ASYMMETRY OF ONE OF THE MONOMERS  
ON POLYAMIDOBENZIMIDAZOLS PROPERTIES**

**Gel'mont M. M., Braverman L. P., Smirnova V. N.,  
Kulichikhin V. G., Efros L. S.**

**S u m m a r y**

The practical identity of polyamidobenzimidazols of regular and different unit structure has been shown from comparative study of thermodynamic rigidity, rheological properties of concentrated solutions, capacity to form the intermolecular hydrogen bonds and from the study of phase transitions from isotropic to liquid-crystalline state.