

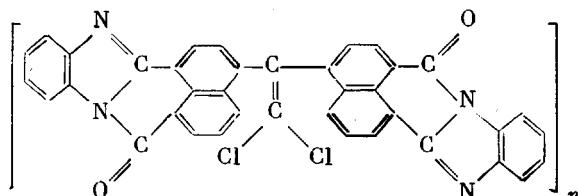
УДК 541.64:539.199

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОНФОРМАЦИЯ
МОЛЕКУЛ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ
В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

Цветков В. Н., Новацкий В. Б., Стрелина И. А.,
Коршак В. В., Рusanов А. Л., Виноградова С. В.,
 Пономарев И. И., Лека Т. В., Шаликиани М. О.

Методами поступательной диффузии и вискозиметрии исследованы два гомологических ряда образцов полинафтоиленбензимидазолов 2 и 3 с различной структурой мономерного звена. По значениям коэффициентов диффузии и характеристической вязкости с использованием значения гидродинамического инварианта $A_0=3,4 \cdot 10^{-17}$ Дж/К определены ММ образцов и получены уравнения Марка – Куна – Хаувинка для двух типов полимера. Данные по поступательному трению образца 2 использованы для определения равновесной жесткости его молекул и ММ единицы длины цепи.

Количественные сведения об изменении равновесной жесткости полимеров лестничной и полулестничной структуры при введении в основную цепь гибких участков важны для направленного синтеза полимеров с заданными свойствами. Удобным объектом для получения таких сведений являются полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ), поскольку структуру мономерного звена и способ присоединения мономерных звеньев в молекулах ПНБИ можно широко варьировать [1, 2]. Определение молекулярных параметров ПНБИ важно и с практической точки зрения, так как они представляют собой перспективный класс полигетероариленов обладающих повышенной термостойкостью и хорошими механическими свойствами [1]. В работах [3, 4] были изучены гидродинамические свойства полимера ПНБИ-1, в котором мономерные звенья соединены с помощью кислородного мостика. В настоящей работе исследовали образцы ПНБИ двух типов: ПНБИ-2, в котором мономерные звенья соединены в полимерную цепь непосредственно друг с другом, и ПНБИ-3, отличающийся от ПНБИ-1 наличием в мономерном звене «шарнирного» [1] атома углерода



Были определены коэффициенты поступательной диффузии D и характеристические вязкости $[\eta]$ 12 образцов ПНБИ-2 и четырех образцов ПНБИ-3 в концентрированной серной кислоте при 299 К. Растворитель имел следующие характеристики: плотность $\rho_0=1,83$ г/см³ и вязкость $\eta_0=0,182$ г/см·с. Образцы были получены в ИНЭОС АН СССР по методике, изложенной в работах [1, 2]. Коэффициенты поступательной диффузии D определяли на поляризационном диффузиметре по методике, аналогичной описанной ранее [3]. Экспериментальные графики зависимости дисперсии \bar{D}^2 от времени t для всех исследованных образцов представлены на рис. 1. Характеристическую вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре, время течения раствора 67 с. Для двух образцов ПНБИ-3 ($[\eta]=10^2$ см³/г) гидродинамические характеристики полностью совпадали, поэтому в дальнейшем их рассматривали как один образец.

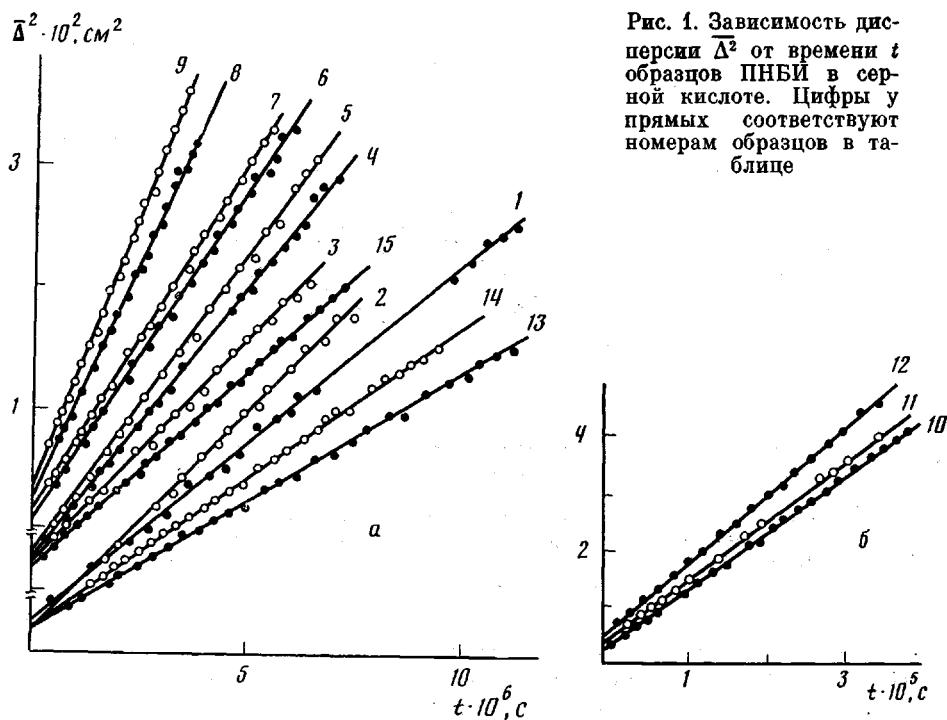


Рис. 1. Зависимость дисперсии Δ^2 от времени t образцов ПНБИ в серной кислоте. Цифры у прямых соответствуют номерам образцов в таблице

Для всех исследованных образцов зависимость η_{sp}/c от концентрации c была линейной при среднем значении константы Хаггинса $k_H = 0,4 \pm 0,1$. Характеристические вязкости $[\eta]$, полученные экстраполяцией на нулевую концентрацию, приведены в таблице. Там же представлены коэффициенты диффузии D и инкременты показателя преломления dn/dc , которые определялись по площади под диффузионной кривой. Погрешность определения D не превышала 10%. Обращает на себя внимание существенное отличие среднего значения инкремента показателя преломления образцов ПНБИ-2 и ПНБИ-3 как друг от друга, так и от значения $\langle dn/dc \rangle = 0,43$, полученного для ПНБИ-1 в работах [3, 4].

Важнейшей молекулярной характеристикой, которую позволяют определить гидродинамические данные, является ММ образца. Для полимеров, растворимых только в концентрированной серной кислоте значения ММ могут быть рассчитаны по данным диффузии и вискозиметрии [5] по формуле

$$M_{D\eta} = (A_0 T / \eta_0)^3 [\eta]^{-1} D^{-3} \quad (1)$$

Значения характеристической вязкости $[\eta]$, коэффициентов диффузии D , молекулярной массы $M_{D\eta}$ и инкремента показателя преломления dn/dc образцов ПНБИ в серной кислоте

Полимер	Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D \cdot 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$	$M_{D\eta} \cdot 10^{-2}$	dn/dc , $\text{см}^3/\text{г}$
ПНБИ-2	1	1,66	0,15	31	0,58
	2	1,4	0,185	19,6	0,64
	3	1,4	0,19	18	0,61
	4	1,1	0,23	13	0,58
	5	0,9	0,27	9,8	0,64
	6	0,9	0,28	8,8	0,66
	7	0,8	0,3	8,0	0,65
	8	0,53	0,43	4,1	0,61
	9	0,44	0,49	3,4	0,57
	10	0,4	0,52	3,1	0,56
	11	0,38	0,55	2,8	0,62
	12	0,3	0,6	2,7	0,64
	13	1,3	0,106	112	0,34
ПНБИ-3	14	1,0	0,125	89	0,35
	15	0,8	0,16	53	0,36

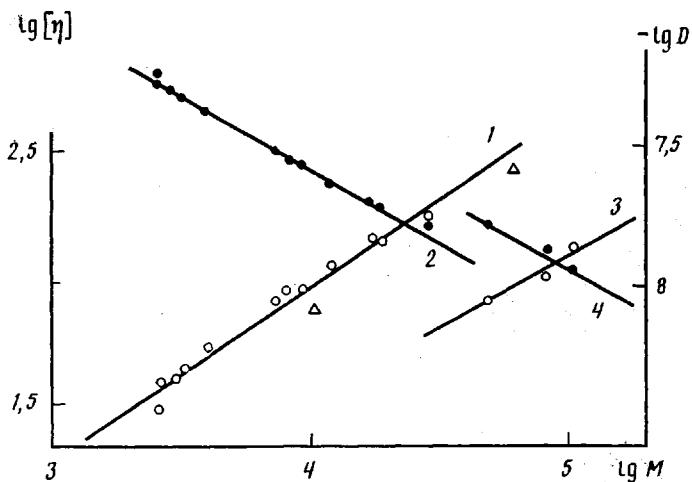


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ (1, 3) и коэффициентов диффузии D (2, 4) образцов ПНБИ-2 (1, 2) и ПНБИ-3 (3, 4) от $M_{D\eta}$ в H_2SO_4 . Треугольниками отмечены данные работы [7]

при соответствующем значении гидродинамического инварианта A_0 . В работах [3, 4] для определения $M_{D\eta}$ образцов ПНБИ-1 по формуле (1) было выбрано значение $A_0=3,4 \cdot 10^{-17}$ Дж/К. Как было показано в работе [6], величина A_0 не зависит от термодинамического качества растворителя и лишь незначительно возрастает (на 5–10%) при понижении гидродинамического взаимодействия в молекулах полимера, что позволяет использовать это же значение A_0 для вычисления $M_{D\eta}$ образцов ПНБИ-2 и ПНБИ-3. Кроме того, вычисление $M_{D\eta}$ образцов ПНБИ различной структуры при одном и том же значении гидродинамического инварианта упрощает сравнение их гидродинамических и конформационных свойств. Полученные результаты представлены в таблице. Из нее следует, что изученные образцы ПНБИ-2 перекрывают десятикратный интервал ММ, что позволяет обсуждать их конформационные свойства. В случае ПНБИ-3 как количество образцов, так и исследованный интервал ММ для этого недостаточны.

На рис. 2 приведена зависимость $[\eta]$ и D от $M_{D\eta}$ образцов ПНБИ-2 и ПНБИ-3 в логарифмическом масштабе. На этом же рисунке приведены данные работы [7], в которой для двух образцов ПНБИ-2 были измерены характеристические вязкости и методом светорассеяния определены молекулярные массы M_w . При одинаковой характеристической вязкости значения M_w из работы [7] несколько больше, чем значения $M_{D\eta}$, что разумно коррелирует с выбранной величиной A_0 .

Для практического использования зависимость $[\eta]$ и D от $M_{D\eta}$ может быть выражена следующими уравнениями: для ПНБИ-2 $[\eta]=0,17 M^{0,68}$, $D=0,47 \cdot 10^{-5} M^{-0,56}$ при $3 \cdot 10^3 < M < 3 \cdot 10^4$; для ПНБИ-3 $[\eta]=0,36 M^{0,50}$, $D=-0,35 \cdot 10^{-5} M^{-0,50}$ при $5 \cdot 10^4 < M < 11 \cdot 10^4$, где характеристическую вязкость измеряли в $\text{см}^3/\text{г}$, D – в $\text{см}^2/\text{с}$.

Значение показателя степени $a=0,68$ в уравнении Марка – Куна для ПНБИ-2 свидетельствует о том, что конформация его молекул отличается от конформации непротекаемого гауссова клубка, однако такое значение a может свидетельствовать как о протекаемости молекул полимера, так и о наличии объемных эффектов.

Относительно небольшие значения $M_{D\eta}$ образцов ПНБИ-2 (таблица) дают основания предполагать, что существенную роль в гидродинамических свойствах данного полимера играют эффекты протекаемости, связанные с повышенной равновесной жесткостью его молекул. К такому же выводу приводит анализ химической структуры полимера. Молекулярная цепь ПНБИ-2 состоит из плоских зациклизованных нафтоиленбензимидазольных фрагментов, соединенных непосредственно друг с другом, что

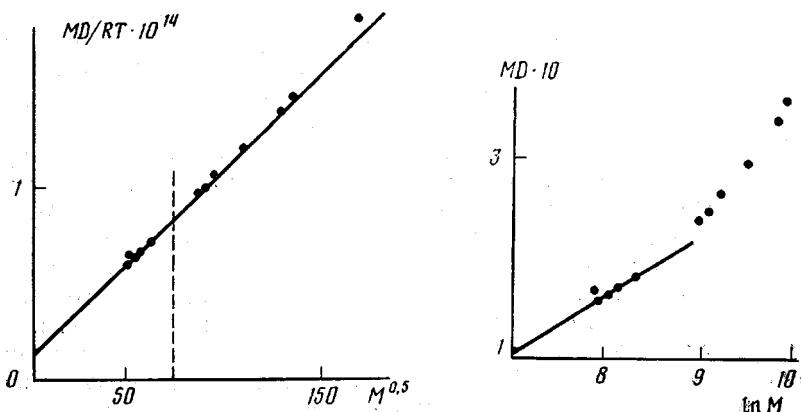


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость MD/RT от $M^{0.5}$ образцов ПНБИ-2 в H_2SO_4 Рис. 4. Зависимость DM от $\ln M$ образцов ПНБИ-2. Пояснения в тексте.

приводит к образованию структуры, близкой по своим конформационным свойствам к лестничной, для которой характерно высокое значение равновесной жесткости [5].

Как отмечено ранее [5] в случае клубкообразных молекул совокупность гидродинамических данных позволяет определить произведение $A\lambda$, где A — длина сегмента Куна, а λ — проекция мономерного звена на направление полностью вытянутой с сохранением валентных углов цепи. Расчет величины λ по структурной формуле дает значение $\lambda=1,6 \cdot 10^{-8}$ см и соответственно ММ единицы длины цепи $M_L=M_0/\lambda=25 \cdot 10^8$ см⁻¹.

Проведенный предварительный анализ наиболее вероятной конформации молекул ПНБИ-2 позволяет перейти к количественному определению равновесной жесткости. Экспериментальные данные обрабатывали с позиций теории поступательного трения червеобразных цепей [8, 9]. На рис. 3 представлена зависимость MD/RT от $M^{0.5}$ (R — газовая постоянная). В соответствии с теорией экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, что позволяет по ее наклону определить длину сегмента Куна A по формуле

$$\frac{MD}{RT} = \frac{1}{P_\infty \eta_0 N_A} \left(\frac{M_L}{A} \right)^{0.5} M^{0.5} + \frac{0.106}{\eta_0 N_A} M_L \left(\ln \frac{A}{d} - \gamma \right), \quad (2)$$

а по величине отсекаемого на оси ординат отрезка оценить значение гидродинамического диаметра d . При $P_\infty=5,11$ [8, 9] и $M_L=25 \cdot 10^8$ см⁻¹ находим $A=(100 \pm 15) \cdot 10^{-8}$ см и $d=13 \cdot 10^{-8}$ см по теории [8] или $d=18 \cdot 10^{-8}$ см по теории [9]. Полученное значение длины сегмента Куна A вдвое превосходит величину равновесной жесткости молекул ПНБИ-1 по данным работ [3, 4] и хорошо согласуется с результатами динамооптических исследований ПНБИ-2 в работе [10]. В этой же работе был проведен анализ возможных конформаций молекулярной цепи ПНБИ-2 и было показано, что найденное экспериментальное значение равновесной жесткости хорошо коррелирует с результатами теоретических расчетов.

В монографии [5] было показано, что в некоторых случаях экспериментальные данные по поступательному трению могут быть использованы для того, чтобы независимым образом определить значение M_L . Если хотя бы в некотором интервале ММ конформация макромолекул близка к палочкообразной, экспериментальные данные в этой области могут быть составлены с гидродинамическими теориями жестких сплошных частиц. Для палочкообразных молекул, моделируемых жесткими прямыми цилиндрами должно выполняться соотношение

$$DM = \frac{kT}{3\pi\eta_0} M_L (\ln M - \ln(M_L d) + \gamma_1), \quad (3)$$

где γ_1 — численный коэффициент, значения которого в различных теориях несколько отличаются; k — постоянная Больцмана. В том случае если с ростом M конформация молекул становится отличной от конформации прямого стержня, т. е. начинает проявляться свернутость молекул, экспериментальные точки будут отклоняться вверх от прямой, соответствующей уравнению (3), а прямая будет характеризовать начальный наклон данной зависимости. На рис. 3 вертикальной прямой отмечена область ММ, в которой контурная длина молекул составляет менее двух длин сегмента Куна A . Можно ожидать, что гидродинамические свойства образцов, находящихся левее этой прямой, будут близки к гидродинамическим свойствам стержнеобразных частиц. Зависимость DM от $\ln M$ представлена на рис. 4. Криволинейный характер этой зависимости свидетельствует о том, что конформация молекул ПНБИ-2 довольно быстро отклоняется от конформации прямого стержня. Это хорошо согласуется с найденным значением равновесной жесткости $A \approx 100 \cdot 10^{-8}$ см, по величине которой данный полимер можно отнести к умеренно жестким. В то же время начальный наклон этой зависимости (прямая на рис. 4) дает значение $M_L = 25 \cdot 10^8$ см $^{-1}$, что совпадает со значением M_L , рассчитанным по структурной формуле. Подставляя полученное значение M_L в формулу (3), вычисляем значение $d = 12 \cdot 10^{-8}$ см при $\gamma_1 = 0,38$ [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырхазе Ф. И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21, № 1. С. 68.
2. Коршак В. В., Русанов А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 3.
3. 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.
4. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Стрелина И. А., Теренин В. И., Волохина А. В., Корецкая А. И., Бабушкина М. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 644.
5. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986.
6. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1968.
7. Berry G. C. // Disc. Faraday Soc. 1970. № 49. Р. 121.
8. Hearst J. E., Stokmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. Р. 1425.
9. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. Р. 407.
10. Погодина Н. В., Евлампиева Н. Н., Цветков В. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Русанов А. Л., Пономарев И. И., Лека Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1198.
11. Broersma S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 6. Р. 1632.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
25.VI.1987

HYDRODYNAMIC PROPERTIES AND CONFORMATION OF MOLECULES OF POLYNAPHTHOYLENE BENZIMIDAZOLES IN SULFURIC ACID

Tsvetkov V. N., Novakovskii V. B., Strelina I. A.,
Korshak V. V., Rusanov A. L., Vinogradova S. V.,
Ponomarev I. I., Lekae T. V., Shalikiani M. O.

Summary

Two homological ranges of polynaphthoylene benzimidazoles-2 and -3 having the different structure of the repeating unit have been studied by translational diffusion and viscometry methods. From the values of the coefficient of diffusion, intrinsic viscosity and hydrodynamic invariant $A_0 = 3.4 \cdot 10^{-17}$ J/K MM of samples were determined and the Mark-Kuhn-Hawink equations for both types of PNBI were derived. The translational friction data for PNBI-2 were used for determination of the equilibrium rigidity of its molecules and MM of the unity of the chain length.