

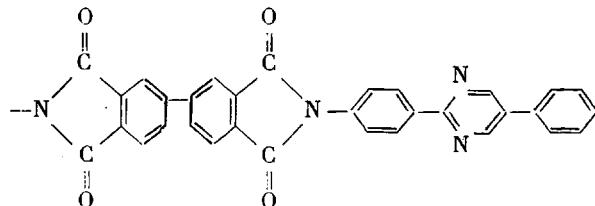
УДК 541.64 : 535.5 : 539.199

© 1990 г. Т. И. Гармонова, В. Н. Артемьева, Е. М. Некрасова

**ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ
И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЫ
ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА
ДИФЕНИЛТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
И 2,5-ДИ(*n*-АМИНОФЕНИЛ)ПИРИМИДИНА**

Методом ДЛП в потоке исследован молекулярно-гомологический ряд полииимида, полученного поликонденсацией диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и 2,5-ди(*n*-аминофенил)пиримидина, в растворах серной кислоты с избытком (1%) трехокси серы. С помощью использованного метода и теории Цветкова для кинетических жестких цепей определены длины сегмента Куна $A = (24 \pm 2,5)$ нм и оптическая анизотропия единицы длины цепи $\beta_L = (21 \pm 2) \cdot 10^{-17}$ см³. Проведен теоретический анализ механизмов гибкости цепи.

Немногочисленные работы по исследованию молекулярных параметров ароматических ПИ в растворах посвящены главным образом тем полимерам, молекулы которых содержат «шарнирные» атомы [1, 2]. Мономерное звено изученного ПИ характеризуется отсутствием «шарнирных» атомов и наличием ароматических колец в *para*-положении



Образцы данного ПИ были получены двуступенчатым методом на основе полiamидокислот различных ММ. Имидизацию проводили двумя способами: термическим ($T_{\max} = 350^\circ$) и химическим с последующим прогреванием при 350° . Синтез и очистку мономеров и получение ПИ на их основе осуществляли по методике [3], химическую имидизацию — по работе [4].

Молекулярные растворы рассматриваемый ПИ образует только в сильно протонирующих кислотах: в 100%-ной серной кислоте или в олеуме. В качестве растворителя в работе использовали олеум, содержащий ~1% трехокси серы. Полученные растворы достаточно стабильны, заметных изменений свойств при хранении в течение 5–7 сут не наблюдали.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Оствальда со временем истечения растворителя 130 с. Для измерения динамического ДЛП использовали визуальную установку с компенсатором, вносящим разность хода лучей $0,0323\lambda$ ($\lambda = 532$ нм — длина волны падающего света), и тefлоновый динамооптиметр, который имел высоту ротора 6 см при величине зазора между ротором и статором 0,055 см. Конструкция прибора описана, например, в работе [5].

Для получения характеристических значений ДЛП $[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0}} (\Delta n/gc\eta_0)$ проводили экстраполяцию, представленную на рис. 1, экспериментальных значений $\Delta n/gc\eta_0$ к нулевой концентрации c . Здесь g — градиент скорости потока, η_0 — вязкость растворителя, равная $29,0 \pm 0,5$ мПа·с.

На рис. 2 представлена зависимость углов ориентации ϕ от градиента скорости g при различных концентрациях растворов c . Характер зависимостей $\phi = \phi(g)$ свидетельствует об отсутствии оптических неоднородностей в растворах, т. е. об их молекулярности. Экстраполяция значений

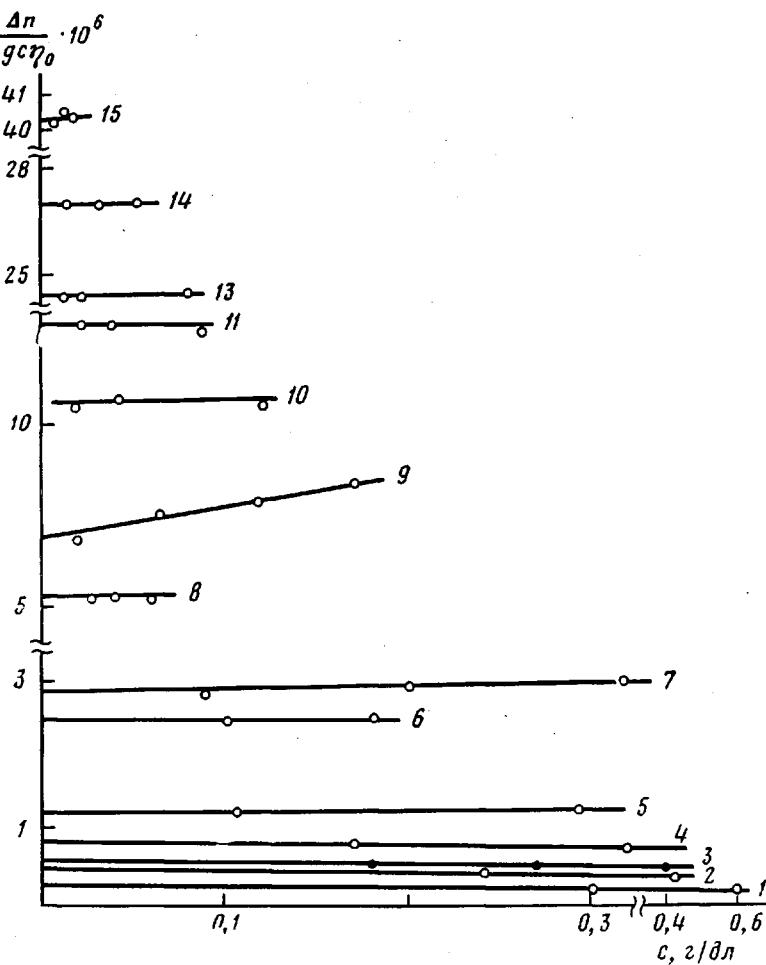


Рис. 1. Зависимость величины $\frac{\Delta n}{g \cdot \eta_0}$ от концентрации раствора ПИ в 101%-ной серной кислоте. Здесь и на рис. 2 цифры у прямых соответствуют обозначениям в таблице

$(45^\circ - \varphi/g)_{g \rightarrow 0} = (\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ к $c=0$ дает величины характеристических углов ориентации $[\chi/g]$. Из рис. 2 видно, что во всех случаях достигались концентрации, когда значения $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ не зависели от c .

В таблице приведены значения $[n]$, $[\chi/g]$, $[\eta]$, константы Хаггинаса k' и величины приведенного ДЛП $[n]/[\eta]$. Недостаточная чувствительность установки не позволила определить $[\chi/g]$ в растворах пяти низкомолекулярных фракций.

Для исследуемого ПИ наблюдается большая положительная величина приведенного ДЛП $[n]/[\eta]$, зависящая от ММ, особенно в области коротких цепей. Как известно из теории и эксперимента [5], для гауссовых клубков величина $[n]/[\eta]$ не зависит от ММ: $\lim [n]/[\eta]_{M \rightarrow \infty} = [n]/[\eta]_\infty$.

Из таблицы следует, что для ПИ с увеличением длины цепи (значений $[\eta]$) достигается область очень слабого изменения величины $[n]/[\eta]$. Это дает основания полагать, что конформации молекул в данной области близки к статистическому клубку.

Для количественной интерпретации полученных результатов динамооптических исследований использовали модель кинетически жесткой персистентной цепи и соотношения, применяемые при исследовании жесткоцепленных полимеров: ароматических ПА [5, 6], полинафтоилиденбензимида золов [7] и т. д.

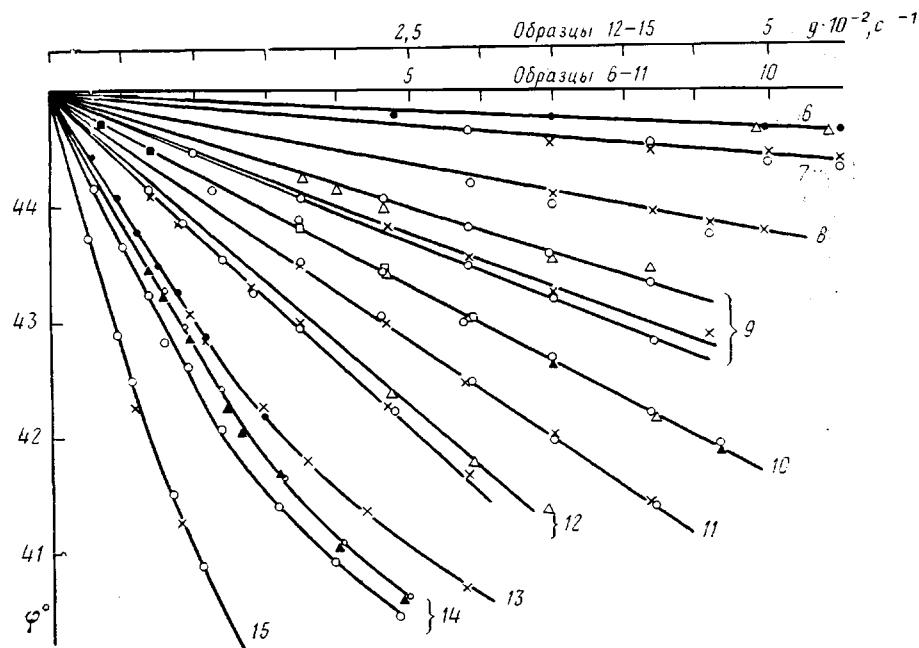


Рис. 2. Зависимость угла ориентации молекул от градиента скорости. Разные точки на кривых соответствуют различным концентрациям раствора $c = (0,2-0,01)$ г/100 см³

Теоретические кривые, описывающие зависимость относительной величины ДЛП $\frac{[n]}{[\eta]} / \frac{[n]}{[\eta]_\infty}$ от количества сегментов в цепи x для кинетически жестких червеобразных цепей [8], в хорошем приближении могут быть выражены аналитически формулой [9]

$$\frac{[n]}{[\eta]_\infty} / \frac{[n]}{[\eta]} = 1 + x^{-1} = 1 + \frac{M_{\text{сег}}}{M}, \quad (1)$$

где $M_{\text{сег}}$ — масса статистического сегмента Куна. Для определения ММ было использовано соотношение, связывающее характеристический угол

Динамооптические характеристики молекул полимера, полученного поликонденсацией диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и 2,5-ди(*n*-аминофенил)пиримидина в 101%-ной серной кислоте

Образец	Способ циклизации	$[n] \cdot 10^2$, см ³ /г	k'	$[n] \cdot 10^8$, г ⁻² ·см ⁴ ·с ²	$[n]/[\eta] \cdot 10^{10}$, г ⁻¹ ·см ²	$\left[\frac{\chi}{g} \right] \cdot 10^5$, с	$M \cdot 10^{-3}$
1	Термический	0,22	0,6	25 ± 1	114 ± 5	—	$2,1 \pm 0,3$
2	»	0,31	0,6	44 ± 1	140 ± 10	—	$2,9 \pm 0,2$
3	»	0,36	0,55	56 ± 2	155 ± 10	—	$3,4 \pm 0,2$
4	»	0,48	0,60	84 ± 3	175 ± 10	—	$4,3 \pm 0,2$
5	»	0,60	0,43	125 ± 5	205 ± 10	—	$5,5 \pm 0,1$
6	Химический	1,0	0,35	250 ± 10	250 ± 10	$0,6 \pm 0,1$	$8,5 \pm 1,5$
7	Термический	1,1	0,45	290 ± 5	263 ± 10	$0,9 \pm 0,1$	13 ± 2
8	Химический	1,8	0,28	513 ± 3	285 ± 10	$2 \pm 0,3$	$14,7 \pm 3$
9	Термический	2,4	0,43	690 ± 10	290 ± 10	$3,5 \pm 0,3$	19 ± 2
10	Химический	3,16	0,26	1050 ± 20	330 ± 10	$5,7 \pm 0,3$	$23,3 \pm 3$
11	»	3,9	0,29	1280 ± 10	330 ± 5	$9,5 \pm 0,5$	$32,7 \pm 3$
12	Термический	4,7	0,35	1600 ± 20	340 ± 10	$13 \pm 0,5$	36 ± 3
13	»	6,9	0,27	2450 ± 20	355 ± 10	33 ± 3	62 ± 5
14	»	7,7	0,28	2700 ± 20	350 ± 10	36 ± 3	63 ± 5
15	»	10,4	0,27	4020 ± 30	380 ± 10	74 ± 5	95 ± 10

Примечание. ММ образцов 1–5 — средние из рассчитанных по уравнениям (3) и (4). k' — константа Хаггинаса.

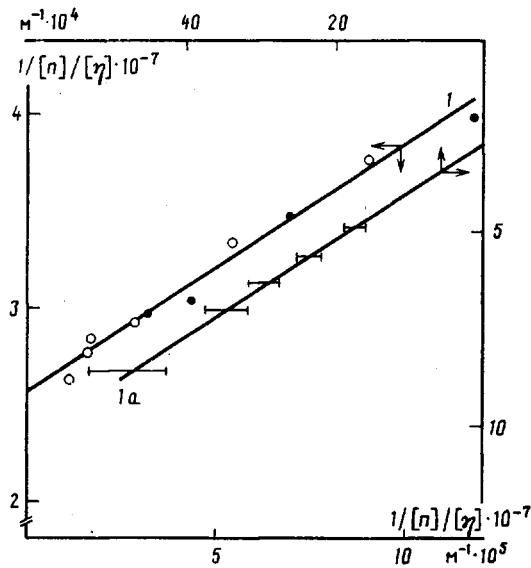


Рис. 3. Зависимость обратной величины приведенного ДЛП от значений обратных ММ. Отрезки – образцы 1–5, точки – образцы 6–15. Темные точки – образцы, полученные методом химической циклизации

ориентации $[\chi/g]$ с вязкостью $[\eta]$ и ММ

$$\left[\frac{\chi}{g} \right] = G \frac{M[\eta]\eta_0}{RT} \quad (2)$$

Здесь R и T имеют обычные значения, G – численный коэффициент.

Для кинетически жестких гауссовых клубков теория [10] дает значение G , равное 0,5–0,66 в зависимости от интенсивности гидродинамического взаимодействия. При этом влияние полидисперсности на величину G не проявляется для области, где $[\eta] \sim M$, если величины M берутся средневесовыми [5]. Использование соотношения (2) при $G \approx 0,6$ для вычисления ММ образцов 6–15 оказывается оправданным, что следует из величины полученных значений ММ и рассчитанной ниже величины $M_{\text{сер}}$.

В таблице приведены значения $M[\chi/g]$, рассчитанные по формуле (2) для $G=0,63$. Экспериментальные данные дают следующую зависимость $[\eta]$ от M для области $95 \geq M \cdot 10^{-3} \geq 9$:

$$[\eta] = 1,15 \cdot 10^{-2} M. \quad (3)$$

Для низкомолекулярных образцов 1–5 ММ могут быть вычислены по значениям $[\eta]$ с помощью соотношения (3). Однако следует учитывать возможность изменения экспоненты в уравнении Марка – Кунна в зависимости от рассматриваемой области ММ, или интервала значений x [11]. В соответствии с работой [11] и имеющимся соотношением вязкость – ММ можно предложить уравнение

$$[\eta] = 3,2 \cdot 10^{-3} \cdot M^{1,15}, \quad (4)$$

применимое в интервале $M = (2–20) \cdot 10^3$. При выборе экспоненты в этом уравнении имела место оценка числа сегментов в цепи. Значение ММ для образца 1, рассчитанное по формуле (4), равно $2,4 \cdot 10^3$, а по формуле (3) – $1,8 \cdot 10^3$. В таблице соответственно для этого образца указано значение $M = (2,1 \pm 0,3) \cdot 10^3$.

Рисунок 3 построен согласно уравнению (1). Для образцов 6–15 по методу наименьших квадратов получены значения наклона прямой 1 и величины отрезка, отсекаемого ею на оси ординат. Последний дает значение $\frac{[n]}{[\eta]_\infty} = 390 \cdot 10^{-10}$; наклон приводит к массе сегмента Кунна $M_{\text{сер}} = 4,9 \cdot 10^3$, что соответствует количеству мономерных звеньев $S = 9,5$.

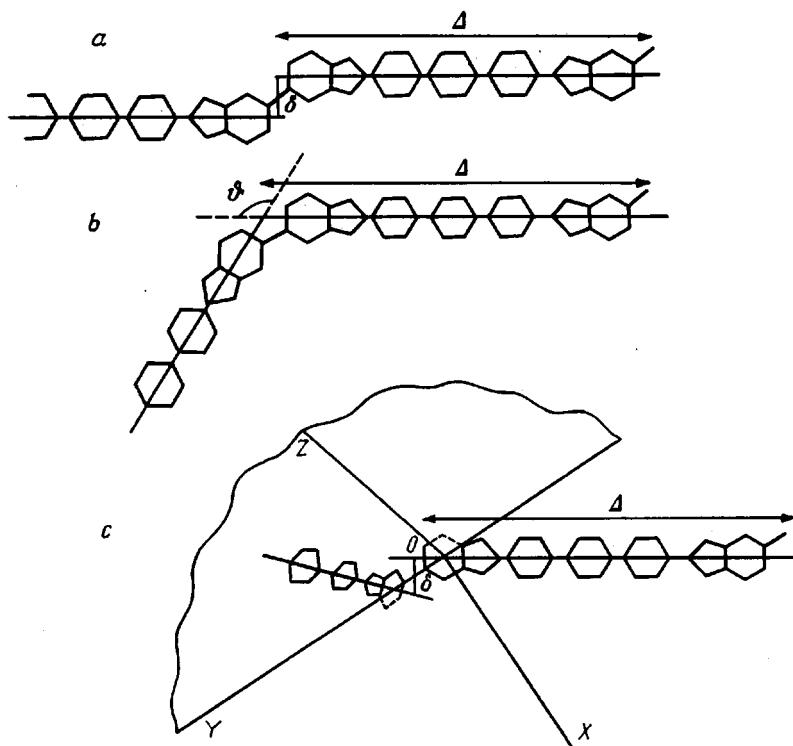


Рис. 4. Стереоизомеры (типа *a*, *b*, *c*) диангидридной составляющей и виртуальные связи соответствующих эквивалентных цепей. ZOX – угол между плоскостями фенильных колец диангидридной компоненты

Значения $1/M_{(n)}$ для образцов 1–5 представлены в интервале, который определяют для этой величины два уравнения Марка – Куна. Прямая *I*, *a* на рис. 3 проведена в ту же точку на оси ординат и с тем же наклоном, что и прямая *I*, т. е. не учитывается возможное занижение наклона из-за полидисперсности образцов, которая в области $x \leq 1$ проявляется сильнее [5]. Экспериментальные точки (отрезки прямых) хорошо соответствуют прямой *I*, *a*; таким образом, влияние полидисперсности не обнаруживается. Причиной этого может быть как уменьшение ширины ММР для олигомеров, так и некорректность теоретической модели.

Для количественного обсуждения полученного значения *S* проведем анализ механизмов гибкости, присущих в цепи рассматриваемого полииамида.

На рис. 4 представлены структуры стереоизомеров, образующихся при вращении около связей $C_{ap}-C_{ap}$ в ангидридной компоненте. Здесь показаны два плоских стереоизомера, различающихся друг от друга поворотом на 180° (рис. 4, *a* и *b*) и один пространственный стереоизомер *c*, образующийся при угле поворота меньше 180° и дающий угол ϕ между плоскостями бензольных колец, равный углу ZOX (OZ и OX – перпендикуляры к линии пересечения плоскостей OY).

Каждому из изомеров соответствует определенная степень свернутости цепи. Оценить гибкость цепи можно, рассмотрев эквивалентную цепь, составленную из длинных виртуальных связей Δ , около которых возможно вращение, и перпендикулярных к ним коротких связей δ , около которых вращения нет. В случае изомера *b* $\delta=0$. Вращение около связей Δ осуществляется за счет двух связей $C_{ap}-C_{ap}$ и двух связей $N-C_{ap}$. В случае свободного вращения вокруг связей Δ количество мономерных звеньев в статистическом сегменте определяется формулой [12]

$$S = \left(\sin \frac{\vartheta}{2} \right)^{-2} \left(\frac{1 - \cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} \right) + \left(\frac{\delta}{\Delta} \right)^2, \quad (5)$$

где ϑ – угол между направлениями связей.

Согласно рис. 4, $\Delta=24,8 \cdot 10^{-8}$ см и $\delta_{\max}=2,9 \cdot 10^{-8}$ см, поэтому членом $(\delta/\Delta)^2 \ll 1$ в формуле (3) пренебрегаем. Угол ϑ различен для разных стереоизомеров: для изомера *a* $\vartheta_1=180^\circ$, для изомера *b* $\vartheta_2=120^\circ$; для изомера *c*, когда угол $\psi=\pm 90^\circ$, $\vartheta_3=\vartheta_4=150^\circ$. Соответственно для этих углов по формуле (3) получается $S_1=\infty$, $S_2=4$ и $S_3=S_4=15$.

Если в цепи равновероятно присутствие этих четырех изомеров, то суммарная гибкость определяется формулой аддитивности гибкостей [5]

$$\frac{1}{S} = 1/4 \left(\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} + \frac{1}{S_3} + \frac{1}{S_4} \right), \text{ которая дает } S=12,6.$$

Вращение фенильных колец относительно друг друга связано с преодолением небольших потенциальных барьеров высотой 12–25 кДж/моль [13]. Известно, что конформация молекулы дифенила различна в кристаллическом состоянии, где она плоская ($\psi=0$), в газовой фазе ($\psi=45^\circ$) [13] и в растворе ($\psi=30^\circ$) [14]. Наличие заместителей в фенильных кольцах может увеличить угол ψ до 60° [14]. Можно полагать, что в нашем случае энергетические минимумы при вращении около связи С–С в ангидридной компоненте также будут симметричны, и угол ψ лежит в интервале $30, т. е. следует рассматривать четыре стереоизомера, два из которых отличаются от изомера *a* рис. 4 поворотом одного из колец на $\pm(30\text{--}60}^\circ$, а два других – поворотом того же кольца на тот же угол от изомера *b*. Для угла $\psi=\pm 30^\circ$ приходим к двум эквивалентным цепям с углами $\vartheta_1=\vartheta_2=130^\circ$ и двум цепям с углами $\vartheta_3=\vartheta_4=170^\circ$. Соответственно формуле (5) и формуле аддитивности гибкости получаем $S_1=5,6$, $S_3=130$, суммарное значение $S=10,75$. При $\psi=60^\circ$ эквивалентные цепи имеют углы 140 и 160° , а суммарное $S=13,2$ ($S_1=8,2$, $S_3=33$).$

Экспериментальное значение S получено равным 9,5. В погрешность этого значения входит допуск в значении коэффициента G . Если взять G в интервале $(0,65\text{--}0,55)$, то $S=10\pm 0,8$. Это несколько меньше расчетного значения $S=12\pm 1$, причиной чему может быть наличие дефектов в цепи.

Рассмотрим, какой вклад в гибкость цепи может внести наличие незаимидизированных циклов. Сильнее всего дефекты имидизации изменяют величину S для эквивалентных цепей с большим углом ϑ ($180\text{--}170}^\circ$). При наличии 25% незаимидизированных циклов для стереоизомерных цепей типа *a* $S_1=30$, что следует из того факта, что дифенилтетракарбоновая кислота, зациклизованная с участием одной амидной связи, меняет направление осей вращения на 30° . В суммарной гибкости это приводит к снижению величины S на 10%. Таким образом, рассчитанный интервал значений S для такой дефектной цепи при незаторможенном вращении составляет (9,4–12) и включает в себя экспериментальное значение S . Близость к единице коэффициента заторможенности вращения достаточно характерна для цепей с длинными эффективными связями, где вращение идет вокруг ароматических связей С–С [7].

Для вычисления длины сегмента Куна исследуемого ПИ количество мономерных звеньев S надо умножить на длину проекции мономерного звена в вытянутой конформации λ . По данным рентгеноструктурного анализа [15], в кристаллах реализуется конформация, соответствующая стереоизомеру *a*. Здесь на конформацию молекул оказывает влияние энергия кристаллической решетки. В растворах следует рассматривать *транс*-конформации для эффективных цепей, образуемых стереоизомерами ангидридной составляющей с минимальными энергиями. Если угол между плоскостями фенильных колец равен $30\text{--}60}^\circ$, то при $\Delta=24,8 \cdot 10^{-8}$ получаем для среднего значения $\lambda=(23,6\text{--}23,86) \cdot 10^{-8}$ см. Таким образом, длина сегмента Куна при $\lambda=23,7 \cdot 10^{-8}$ см равна $A=(240\pm 25) \cdot 10^{-8}$ см.

Для определения оптической анизотропии единицы длины цепи использовали соотношение

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_\infty} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2+2)^2}{n} \beta_L A,$$

где n – показатель преломления растворителя, k – постоянная Больцмана. Величина β_L получается равной $(21\pm 2) \cdot 10^{-17}$ см 3 . Найденное значение

β_L хорошо совпадает со значением оптической анизотропии единицы длины цепи жесткоцепных ароматических ПА [5, 6] и согласуется с химическим строением цепи рассматриваемого ПИ.

Авторы признательны П. Н. Лавренко и И. Н. Штенниковой за ценные замечания при подготовке работы к публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глухов Н. А., Гармонова Т. И., Сказка В. С., Бушин С. В., Витовская М. Г., Щербакова Л. М. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 8. С. 579.
2. Volksen W., Cotts P., Joon D. // J. Polymer Sci. B. 1987. V. 25. № 12. P. 2487.
3. Мамаев В. П., Боровик В. П., Котон М. М., Некрасова Е. М. А. с. 858316 СССР // Б. И. 1985. № 44.
4. Котон М. М., Мелешко Т. К., Кудрявцев В. В., Нечаев П. П., Камзолкина В. В., Богород Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 715.
5. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 228, 249, 258, 278.
6. Погодина Н. В., Цветков В. Н., Старченко Л. В., Колот В. Н., Кудрявцев Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 799.
7. Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Коршак В. В., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 20.
8. Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 3. С. 670.
9. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1571.
10. Chaefley Ch. // J. Chem. Phys. 1966. V. 63. № 1. P. 137.
11. Коломиец Н. П., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 11. С. 813.
12. Benoit H. // J. Polymer Sci. 1948. V. 3. P. 376.
13. Дащевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул. М., 1974. С. 56, 209.
14. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л., 1977. С. 229.
15. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Лукашева Н. В., Кудрявцев В. В., Сидорович А. В., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1397.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14.07.89

T. I. Garmonova, V. N. Artem'eva, Ye. M. Nekrasova

FLOW BIREFRINGENCE AND CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF MOLECULES OF POLYIMIDE ON THE BASIS OF DIPHENYLTETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE AND 2,5-DI (*p*-AMINOPHENYL)PYRIMIDINE

Summary

The molecular-homological range of polyimide obtained by polycondensation of 3,3',4,4'-diphenyltetracarboxylic dianhydride and 2,5-di(*p*-aminophenyl)pyrimidine in solutions of sulfuric acid containing an excess (1%) of sulfur trioxide has been studied by the flow birefringence method. Using this method and Tsvetkov theory for kinetically rigid chains the length of the Kuhn segment $A = (24 \pm 2.5)$ nm and optical anisotropy of the chain length unity $\beta_L = (21 \pm 2) \cdot 10^{-17}$ cm³ were determined. The theoretical analysis of the mechanism of the chain flexibility was performed.