

УДК 541.64:532.5:539.199:546.226

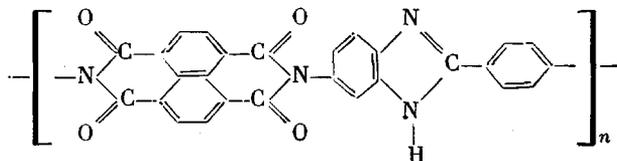
© 1990 г. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, **В. В. Коршак**,
С. В. Виноградова, А. Л. Русанов, И. И. Пономарев

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ
ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛА
В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

Исследована поступательная диффузия и вязкость растворов полинафтоиленимидобензимидазола в 96%-ной серной кислоте при 30°. Установлены зависимости гидродинамических свойств от ММ: $[\eta]=0,49 \cdot M^{0,64 \pm 0,12}$, $D=3,9 \cdot 10^{-6} \cdot M^{-0,55 \pm 0,04}$ (в области $[\eta] \geq 400$ см³/г, $M \geq 50 \cdot 10^3$) и $[\eta]=7,0 \cdot 10^{-4} \cdot M^{1,23 \pm 0,24}$ см³/г, $D=3,4 \cdot 10^{-5} \cdot M^{-0,74 \pm 0,08}$ см²/с ($[\eta] \leq 600$ см³/г, $M \leq 80 \cdot 10^3$). Равновесная жесткость молекул полимера в растворе характеризуется длиной сегмента Куна $A=170 \pm 30$ Å. Гидродинамический диаметр цепи $d=6 \pm 2$ Å.

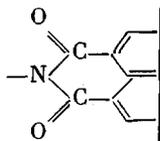
Полинафтоиленимиды (ПНИ) представляют собой новый перспективный класс полигетероариленов [1, 2]. Повышенная по сравнению с традиционными полиимидами термо- и гидролитическая стойкость позволяет выделить ПНИ, содержащие в своем составе шестичленные имидные циклы, в самостоятельный класс полимеров. От полифталимидов ПНИ выгодно отличаются тем, что не содержат «дефектных», недоциклизованных звеньев [1].

К числу ПНИ относится полинафтоиленимидобензимидазол (ПНИБ) со следующей структурой повторяющегося звена цепи:



Его исследование методом ДЛП показало [3], что для молекул ПНИБ в растворе в концентрированной серной кислоте характерны высокая равновесная жесткость и весьма слабая заторможенность внутримолекулярного вращения.

В настоящей работе молекулярные свойства ПНИБ исследованы методами поступательной диффузии и вискозиметрии, а экспериментальные данные использованы для расчета конформационных характеристик молекул ПНИБ. Проведено сравнение этих характеристик с параметрами исследованного ранее полиамидбензимидазола (ПАБИ) [4], фрагмент амидной связи $-N(H)-C(O)-$ которого входит уже в состав шестичленного гетероцикла



в цепи ПНИБ. При этом стало возможным оценить изменение конформации и равновесной жесткости цепи полимера при такой замене амидной связи на гетероцикл. Исследованы также свойства индивидуального низ-

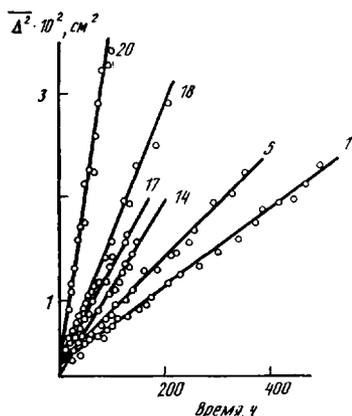


Рис. 1

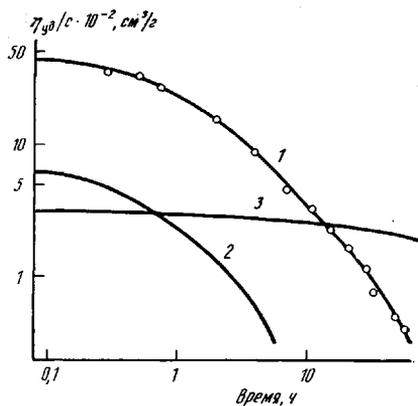
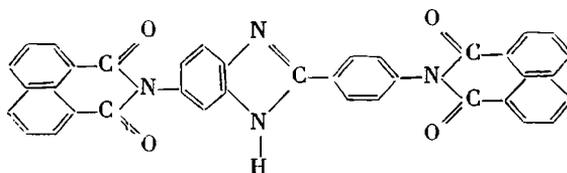


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость дисперсии диффузионной кривой $\partial c/\partial x$ от времени для образцов ПНИБ разной ММ. Числа у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 2. Падение приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ раствора с концентрацией $0,5 \cdot 10^{-2}$ г/см³ во времени в процессе термодеструкции при 110° в 98%-ной H₂SO₄ для образца 2 ПНИБ (1), а также для ПАБИ (2) и ПБИАФ (3), согласно работе [7]

комолекулярного соединения, могущего служить аналогом повторяющегося звена ПНИБ и имеющего следующую структуру:



ПНИБ получен высокотемпературной поликонденсацией на основе диагидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 5-амино-2-(*n*-аминофенил)бензимидазола [1, 2]. Образцы различной ММ получены вариацией условий синтеза.

Растворителем служила 96%-ная серная кислота с плотностью 1,8255 г·см⁻³, вязкостью $\eta_0 = 0,1649$ г·см⁻¹·с⁻¹ при 30° и показателем преломления $n_D = 1,4375$. Растворы приготавливали в течение 5–10 сут при комнатной температуре с перемешиванием.

Диффузию исследовали при 30° с помощью диффузомера ДАК-4 [5] в тefлоновой ячейке [6] толщиной 2,0 см. Диффузионные кривые обрабатывали по описанному ранее [4] методу площадей и максимальных ординат. Значения коэффициента диффузии D рассчитывали из наклона зависимости дисперсии диффузионной границы Δ^2 по смещениям от времени (рис. 1). Среднее (по образцам) значение инкремента показателя преломления получено равным $(\Delta n/\Delta C)_{546} = 0,24 \pm 0,02$ см³·г⁻¹.

Вязкость измерена при 30° в вискозиметре Оствальда со средним градиентом скорости $\bar{g} = 106$ с⁻¹. Значение константы Хаггинса лежало в пределах $k' = 0,50 \pm 0,07$. Для образца с $[\eta] = 1140$ см³·г⁻¹ вязкость измерили в области $\bar{g} = 4-106$ с⁻¹. При этом получили следующие результаты:

\bar{g}	106	43	17	4
$[\eta]$	1100	1130	1150	1130
k'	0,76	0,65	0,60	0,31

Из этих данных следует, что в исследованной области \bar{g} (с учетом экспериментальной погрешности) градиентная зависимость вязкости пренебрежимо мала. Экспериментальные характеристики исследованных образцов приведены в таблице.

При комнатной температуре ПНИБ в 96%-ной H₂SO₄ образует растворы, стабильные во времени не менее года. При высокой температуре (110°) становится заметной деструкция макромолекул (рис. 2, кривая 1). Характер падения вязкости раствора ПНИБ во времени схож с наблюдаемым для ПАБИ (кривая 2) [7], т. е. ПНИБ характеризуется не меньшей устойчивостью к воздействию концентрированной H₂SO₄ при повышенной температуре, чем ПАБИ. Однако деструкция ПНИБ в растворе при 110° протекает все же быстрее, чем разрушение полибензимидазофенантролина (ПБИАФ) (кривая 3). В отличие от последнего в структуре ПНИБ и

**Гидродинамические характеристики образцов ПНИБ в 96%-ной
серной кислоте при 30°**

Обра- зец, №	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ ·г ⁻¹	$D \cdot 10^7$, см ² ·с ⁻¹	dn/dc , см ³ ·г ⁻¹	Обра- зец, №	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ ·г ⁻¹	$D \cdot 10^7$, см ² ·с ⁻¹	dn/dc , см ³ ·г ⁻¹
1	190	10,2	0,052	0,29	12	52	3,8	0,112	0,22
2	160	11,8	0,053	0,24	13	49	2,6	0,130	0,23
3	154	10,8	0,055	0,27	14	48	5,0	0,105	0,27
4	126	8,0	0,065	—	15	38	4,0	0,122	0,23
5	105	7,4	0,071	0,26	16	37	4,0	0,123	0,23
6	86	5,1	0,086	0,23	17	35	3,6	0,130	0,26
7	65	4,2	0,100	—	18	28	2,0	0,172	0,24
8	61	3,8	0,106	0,25	19	13,5	0,89	0,285	0,25
9	55	5,2	0,099	0,18	20	6,7	0,52	0,430	0,26
10	52	4,0	0,110	0,20	21 *	—	0,047	1,80	0,24
11	52	4,9	0,103	0,25					

* Индивидуальное соединение C₁₂H₆NO₂—C₇H₄N₂—C₆H₄—C₁₂H₆NO₂; M=584,67.

ПАБИ имеют одиночные связи между бензимидазольными и фенильными циклами, наличие которых и следует, очевидно, приписать меньшую стабильность ПАБИ и ПНИБ в сравнении с ПБИАФ.

ММ образцов ПНИБ рассчитаны, исходя из данных диффузионно-вискозиметрических измерений по формуле [8]

$$M_{D\eta} = (A_0 T / \eta_0)^3 (100 / D^3 [\eta])$$

Здесь T — температура; A_0 — гидродинамический параметр, принятый равным $A_0 = 3,55 \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/2}. Это значение A_0 отвечает величинам D и $[\eta]$ в серной кислоте, полученным для образцов ПАБИ, ММ которых были определены абсолютным методом из седиментационно-диффузионных данных в органическом растворителе [4].

Отвечает ли выbranное значение $3,55 \cdot 10^{-10}$ гидродинамическим характеристикам индивидуального соединения (таблица, образец 21)? Используем значения D и $[\eta]$, $M=584,67$ и рассчитаем для него $(A_0)_{\text{инд}}$ по уравнению

$$A_0 = (D \eta_0 / T) (M [\eta] / 100)^{1/2} \quad (1)$$

Получаем $(A_0)_{\text{инд}} = (3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/2}, что заметно меньше, чем $3,55 \cdot 10^{-10}$. Однако это различие согласуется с теоретически предсказываемой зависимостью A_0 от длины и диаметра молекулы L и d и длины статистического сегмента Куна A [8]. Действительно, длина молекулы $L=24$ А, а из приведенных данных для ПНИБ и $A=170$ А и $d=6$ А. При этих характеристиках теоретически ожидается [8] значение $(A_0)_{\text{теор}} = 0,8 \cdot A_{\infty} \cdot 3,1 = 10^{-10}$, которое хорошо согласуется с $(A_0)_{\text{инд}}$. В то же время для образцов ПНИБ оправдано использование значения $A_0 = 3,55 \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/2}, отвечающего большей на 2—3 порядка длине молекулы ПНИБ в сравнении с длиной молекулы индивидуального соединения.

Рассчитанные таким образом величины $M_{D\eta}$ приведены в таблице. Следует отметить уникально высокие значения M , которые впервые удалось получить для жесткоцепного гетероциклического полимера.

Зависимость $[\eta]$ от D в логарифмических координатах представлена на рис. 3 (точки). Она криволинейна, но в низко- и высокомолекулярных областях может аппроксимироваться следующими линейными уравнениями, рассчитанными методом наименьших квадратов.

В низкомолекулярной области (для образцов с $[\eta] \leq 600$ см³/г)

$$\lg [\eta] = -(10,56 \pm 0,71) - (1,66 \pm 0,14) \lg D \quad (r=0,941) \quad (2)$$

В высокомолекулярной области ($[\eta] \geq 400$ см³/г)

$$\lg [\eta] = -(6,64 \pm 0,50) - (1,17 \pm 0,14) \lg D \quad (r=0,872) \quad (3)$$

Большой наклон зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg D$ и его увеличение с ростом ММ характерны для жесткоцепных полимеров [4].

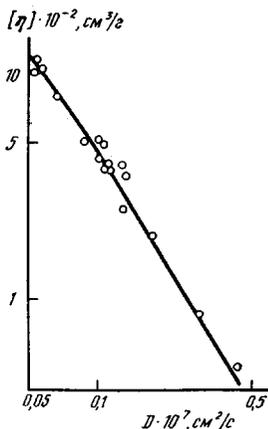


Рис. 3

Рис. 3. Взаимосвязь характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициента диффузии D для ПНИБ в 96%-ной H_2SO_4 при 30°

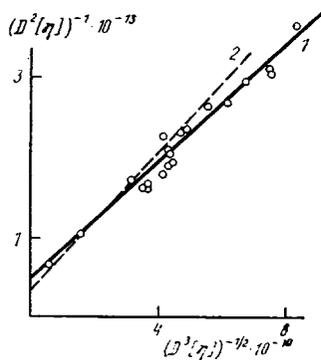


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $(D^2[\eta])^{-1}$ от $(D^3[\eta])^{-1/2}$ для ПНИБ в 96%-ной H_2SO_4 (точки): 1 — линейная аппроксимация экспериментальных данных; 2 — та же зависимость для ПАБИ в H_2SO_4 по данным работы [4]

В пользу этого заключения свидетельствует и температурная зависимость вязкости. Для образца 2 ПНИБ величины $[\eta]$ были определены в диапазоне $20-90^\circ$.

T°	20	30	50	90
$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	12,2	11,8	10,8	8,9

Температурный коэффициент вязкости оказывается отрицательным и равным $\Delta \ln [\eta] / \Delta T = -0,0046 \text{ K}^{-1}$. По значению он близок к характеристикам других гетероциклических жесткоцепных полимеров: $-0,0045$ для ПАБИ в H_2SO_4 [9], $-0,0025 \text{ K}^{-1}$ для гетероциклического полимера (полимера ВВВ) в метансульфоновой кислоте [10].

Поэтому для расчета конформационных параметров ПНИБ использовали теории гидродинамических свойств червеобразных цепей, учитывающие протекаемость макромолекул [11, 12]. В соответствии с этими теориями в области длин молекул L , отвечающих условию $L/A \geq 2,28$, должна наблюдаться линейная зависимость DM от $M^{1/2}$, отвечающая уравнению

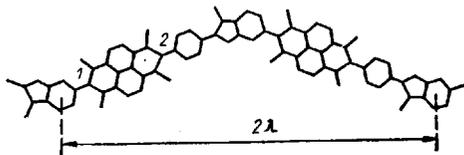
$$DM = \frac{kTM_L^{1/2}}{\eta_0 P_\infty} \frac{1}{A^{1/2}} M^{1/2} + \frac{kTM_L}{3\pi\eta_0} \left(\ln \frac{A}{d} - 1,056 \right)$$

Здесь k — постоянная Больцмана; $P_\infty = 5,11$; M_L — масса единицы длины цепи. Из наклона зависимости DM от $M^{1/2}$ можно рассчитать значение A , а из отсекаемого на оси ординат отрезка величину d .

Инвариантность параметра A_0 приводит к тому, что те же значения A и d могут быть рассчитаны из построения зависимости $(D^2[\eta])^{-1}$ от $(D^3[\eta])^{-1/2}$, которая описывается уравнением [8]

$$\frac{1}{D^2[\eta]} = \frac{k}{10P_\infty} \left(\frac{M_L \eta_0}{A_0^3 T} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{A}} (D^3[\eta])^{-1/2} + \frac{k}{300\pi} \frac{M_L \eta_0^2}{A_0^3 T^2} \left(\ln \frac{A}{d} - 1,056 \right) \quad (4)$$

Значение M_L рассчитано из структуры повторяющегося звена ПНИБ



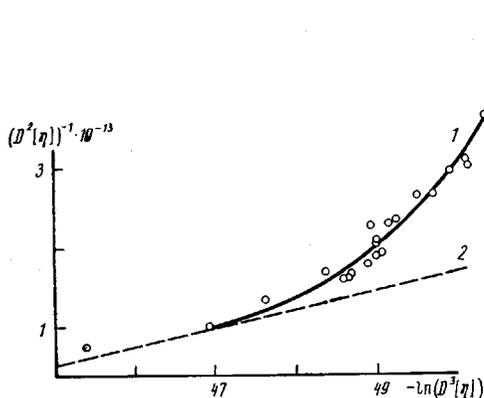


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $(D^2[\eta])^{-1}$ от $\ln(D^3[\eta])$ для ПНИБ в 96%-ной H_2SO_4 (1) и зависимость, теоретически рассчитанная, согласно работе [13], для прямого сфероцилиндра с $M_L=25 \text{ \AA}^{-1}$ и $d=5 \text{ \AA}$ (2)

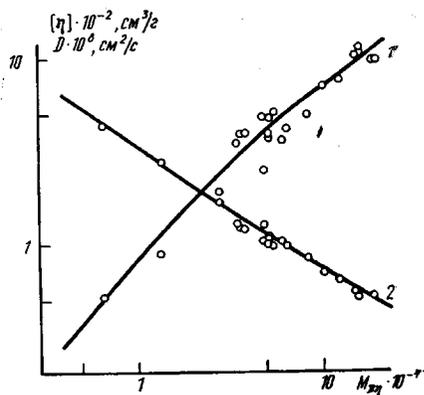


Рис. 6

Рис. 6. Зависимости характеристических вязкостей $[\eta]$ (1) и коэффициентов диффузии D (2) от $M_{D\eta}$ для ПНИБ в 96%-ной H_2SO_4 при 30° (точки). 1 и 2 — зависимости, теоретически рассчитанные, согласно работам [11, 12], для червеобразных цилиндров с $M_L=25 \text{ \AA}^{-1}$, $A=170 \text{ \AA}$ и $d=6 \text{ \AA}$

Эта структура может адекватно моделироваться цепью виртуальных связей вращения (длиной Δ каждая), соединенных друг с другом под углом ϕ . Проекция звена на направление вытянутой цепи равна $\lambda = \Delta \cos \frac{\phi}{2}$.

При $\Delta=19,4 \text{ \AA}$ и $\phi=30^\circ$ получаем $\lambda=18,7 \text{ \AA}$ и $M_L=M_0/\lambda=24,4 \text{ \AA}^{-1}$. Если допустить возможность проявления асимметрии бензимидазольного цикла (из-за различия длин связей $N-C$ и $N=C$), то следовало бы принять $\phi=39^\circ$ и получить соответственно $\lambda=18,3 \text{ \AA}$ и $M_L=25 \text{ \AA}^{-1}$.

Положение экспериментальных точек на рис. 4 подтверждает линейный характер зависимости $(D^2[\eta])^{-1}$ от $(D^3[\eta])^{-1/2}$. С помощью уравнения (4) из наклона этой прямой при $M_L=25 \text{ \AA}^{-1}$ и $A_0=3,55 \cdot 10^{-10} \text{ эрг} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2}$ получаем длину сегмента $A=170 \pm 30 \text{ \AA}$, а из отсекаемого отрезка значение $d=6 \pm 2 \text{ \AA}$.

Значение d было рассчитано также с привлечением модели прямого жесткого сфероцилиндра [13]. Для этой модели характерна линейная зависимость DM от $\ln M$, отвечающая уравнению

$$\frac{DM\eta_0}{RT} = \frac{M_L}{3\pi N_A} [\ln M - \ln(M_L d) + 0,3863] \quad (5)$$

На рис. 5 представлена зависимость $(D^2[\eta])^{-1}$ от $\ln(D^3[\eta])$, эквивалентная уравнению (5) (при постоянном значении A_0) и описываемая выражением [8]

$$100(A_0/\eta_0)^3 (T^2/R) (D^2[\eta])^{-1} = \frac{M_L}{3\pi\eta_0 N_A} \{-\ln(D^3[\eta]) - \ln(M_L d) + \ln[100(A_0 T/\eta_0)^3] + 0,3863\} \quad (6)$$

Экспериментальные точки на рис. 5 укладываются на кривую 1, к которой можно провести касательную с фиксированным наклоном, рассчитанном по формуле (6) для $M_L=25 \text{ \AA}^{-1}$ (кривая 2). По положению этой касательной при тех же значениях M_L и A_0 по формуле (6) рассчитано значение $d=5 \pm 1 \text{ \AA}$, хорошо согласующееся с предыдущим результатом.

Для ПАБИ подобная обработка гидродинамических данных, полученных в серной кислоте и опубликованных ранее [4], приводит (рис. 4, кривая 2) к значениям $A_{\text{ПАБИ}}=130 \pm 20 \text{ \AA}$ и $d=8 \text{ \AA}$. Сравнение величины сегмента Куна для ПНИБ $A=170 \text{ \AA}$ с $A_{\text{ПАБИ}}=130 \text{ \AA}$ показывает, что исключение физических механизмов гибкости макромолекулы, вносимых амид-

ными связями (неравенство валентных углов при атомах С и N амидной группы и ее некомпланарность [14]), при переходе от ПАБИ к ПНИБ приводит к росту равновесной жесткости макромолекулы. Гидродинамические свойства, таким образом, правильно отражают изменение структуры мономерного звена при переходе от ПАБИ к ПНИБ.

Зависимости гидродинамических свойств от ММ описаны эмпирическими уравнениями Марка — Куна

$$[\eta] = K_{\eta} M^a \quad (7)$$

$$D = K_D M^{-b} \quad (8)$$

Коэффициенты уравнений (7), (8) могут быть рассчитаны из параметров уравнений (2), (3). Для ПНИБ такая возможность — следствие использования фиксированного значения A_0 для расчета значения M по данным диффузионно-вискозиметрических измерений. Заменяя в уравнениях (7), (8) величину M на $[\eta]$, D и A_0 согласно формуле (1), получим выражения

$$[\eta] = K_{\eta} \frac{1}{a+1} [100 (A_0 T / \eta_0)^3]^{\frac{a}{a+1}} D^{-\frac{3a}{a+1}} \quad (9)$$

$$[\eta] = K_D^{-\frac{1}{b}} \cdot 100 (A_0 T / \eta_0)^3 D^{-\frac{3b-1}{b}} \quad (10)$$

Если зависимость $[\eta]$ от D представить в виде степенной функции

$$[\eta] = B D^{-x},$$

то для коэффициентов уравнений (7), (8) получим

$$a = \frac{x}{3-x}, \quad K_{\eta} = B^{a+1} [100 (A_0 T / \eta_0)^3]^{-a} \quad (11)$$

$$b = \frac{1}{3-x}, \quad K_D = [(100/B) (A_0 T / \eta_0)^3]^b \quad (12)$$

Подставим в формулы (11), (12) величину $A_0 = 3,55 \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/2} и численные значения B и x из соотношений (2), (3). Получим следующие уравнения для ПНИБ в 96%-ной H₂SO₄ в области малых и больших M :

$$M \leq 80 \cdot 10^3 \quad (\text{или } 0,5 \leq [\eta] \leq 600 \text{ см}^3/\text{г})$$

$$[\eta] = 7,0 \cdot 10^{-4} \cdot M_{D\eta}^{1,23 \pm 0,24}, \quad D = 3,4 \cdot 10^{-5} \cdot M_{D\eta}^{-0,74 \pm 0,08}$$

$$M \geq 50 \cdot 10^3 \quad (\text{или } 4 \leq [\eta] \leq 1200 \text{ см}^3/\text{г})$$

$$[\eta] = 0,49 \cdot M_{D\eta}^{0,64 \pm 0,12}, \quad D = 3,9 \cdot 10^{-6} \cdot M_{D\eta}^{-0,55 \pm 0,04}$$

На рис. 6 точками представлены экспериментальные зависимости $[\eta]$ и D от M , которые хорошо согласуются с теоретическими ожидаемыми зависимостями (кривыми 1 и 2), рассчитанными для червеобразных цилиндров [11, 12] с характеристиками: $M_L = 25 \text{ \AA}^{-1}$, $A = 170 \text{ \AA}$ и $d = 6 \text{ \AA}$. Это значит, что гидродинамические свойства ПНИБ в растворе адекватно описываются данной моделью.

Экспериментально установленная величина $A = 170 \text{ \AA}$ сопоставлена с длиной сегмента Куна молекулярной цепи, рассчитанной теоретически при полной свободе внутримолекулярного вращения $A_{св}$. Последняя была вычислена на основе структуры ПНИБ, изображенной выше. Поскольку связи 1 и 2 следует считать параллельными, ось вращения в цепи ПНИБ претерпевает излом лишь в месте расположения бензимидазольного цикла. Следовательно, молекулу ПНИБ можно моделировать эквивалентной цепью виртуальных связей длиной Δ , соединенных под углом θ . Для такой цепи $A_{св}$ рассчитывается с помощью выражения [14, 15]

$$A_{св} = \frac{\Delta}{\cos \frac{\theta}{2}} \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

При $\Delta=19,4 \text{ \AA}$ и $\phi=30^\circ$ получаем $A_{св}=280 \text{ \AA}$. Эта величина значительно превышает экспериментально установленное для ПНИБ значение $A=170 \text{ \AA}$, что лишено физического смысла и указывает, скорее всего, на неверный выбор структурных параметров при расчете $A_{св}$. Разумная корреляция гидродинамических данных со структурой цепи ПНИБ достигается, если предположить, что бензимидазольный цикл изменяет направление оси внутримолекулярного вращения на угол $>30^\circ$. Для достижения количественной корреляции достаточно принять $\phi=39^\circ$, что согласуется с возможной осевой асимметрией структуры бензимидазольного цикла.

Таким образом, ПНИБ представляет собой уникальной жесткоцепной гетероциклический полимер с единственным механизмом гибкости молекулярной цепи. Эта особенность ПНИБ привела к возможности столь детального анализа конформации, как установление (или оценка) угла поворота осей внутримолекулярного вращения, который обычно считается априори известным из химической структуры мономерного звена.

Авторы выражают благодарность В. Н. Цветкову за ценные замечания и полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Русанов А. Л., Батиров И. // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 14.
2. Русанов А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1571.
3. Погодина Н. В., Евлампиева Н. П., Цветков В. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Русанов А. Л., Пономарев И. И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 4. С. 905.
4. Vitovskaya M. G., Lavrenko P. N., Okatova O. V., Astapenko E. P., Novakovskiy V. B., Bushin S. V., Tsvetkov V. N. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. № 7. P. 583.
5. Лавренко П. Н., Раглиц В. В. // Приборы и техника эксперимента. 1986. № 2. С. 213; 1986. № 5. С. 5.
6. Лавренко П. Н., Окатова О. В., Хохлов К. С. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 5. С. 208.
7. Лавренко П. Н., Окатова О. В., Мельников А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 532.
8. Tsvetkov V. N., Lavrenko P. N., Bushin S. V. // J. Polymer Sci. 1984. V. 22. № 11. P. 3447.
9. Лавренко П. Н. // Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1987.
10. Berry G. C. // Dis. Faraday Soc. 1970. № 49. P. 121.
11. Yatahawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
12. Yatahawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
13. Broersma S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 6. P. 1632.
14. Цветков В. Н. // Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 8, 285.
15. Benoit H. // J. Polymer Sci. 1948. V. 3. № 3. P. 376.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
24.03.89

P. N. Lavrenko, O. V. Okatova, V. V. Korshak, S. V. Vinogradova,
A. L. Rusanov, I. I. Ponomarev

HYDRODYNAMIC PROPERTIES AND CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF POLYNAPHTHOYLENEIMIDOBENZIMIDAZOLE IN SULFURIC ACID

Summary

Translational diffusion and viscosity of polynaphthoyleneimidobenzimidazoles solutions in 96% sulfuric acid at 30° have been studied. The dependences of hydrodynamic properties on MM are found: $[\eta]=0.49 \cdot M^{0.64 \pm 0.12}$, $D=3.9 \cdot 10^{-6} \cdot M^{-0.55 \pm 0.04}$ (for $[\eta] \geq 4 \text{ dl/g}$ and $M \geq 50 \cdot 10^3$) and $[\eta]=7.0 \cdot 10^{-4} \cdot M^{1.23 \pm 0.24} \text{ dl/g}$, $D=3.4 \cdot 10^{-5} \cdot M^{-0.74 \pm 0.08} \text{ cm}^2/\text{s}$ (for $[\eta] \leq 6 \text{ dl/g}$ and $M \leq 80 \cdot 10^3$). The equilibrium rigidity of macromolecules is characterized by the length of the Kuhn segment $A=170 \pm 30 \text{ \AA}$, the hydrodynamic diameter of the chain $d=6 \pm 2 \text{ \AA}$.