

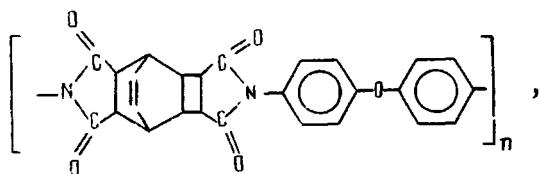
УДК 541.64 : 539.199

© 1991 г. Б. К. Доненов, Б. А. Жубанов

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И РАВНОВЕСНАЯ
ЖЕСТКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО
ПОЛИИМИДА**

Методами вискозиметрии, скоростной седиментации и светорассеяния исследованы конформационные свойства молекул алициклического ПИ в ДМСО. Определены среднеквадратичные размеры макромолекулы, второй вириальный коэффициент, коэффициент наbuahия и величина сегмента Куна. Показано, что абсолютная величина сегмента Куна $A \approx 90 \cdot 10^{-8}$ см, полученная с помощью модели червеобразной цепи, хорошо коррелирует с величиной $A_f = 75 \cdot 10^{-8}$ см. Степень заторможенности вращения составляет $\sigma = 1.1$. Сегмент Куна содержит пять повторяющихся единиц.

В литературе имеется лишь одна работа [1] по исследованию конформационных свойств в разбавленных растворах ПИ алициклической природы



выполненная методами молекулярной гидродинамики. Согласно работе [1], экспериментальные точки группируются около прямой, соответствующей уравнению Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = 14,45 \cdot 10^4 \cdot M^{0,60} \quad (1)$$

Авторы работы [1], исходя из предположения, что повышенное значение показателя степени уравнения (1) вызвано негауссостью цепи, связанной с эффектами исключенного объема в термодинамически хорошем растворителе ДМСО, экспериментальные данные экстраполировали на предельно малые молекулярные массы ($M \rightarrow 0$) в соответствии с зависимостью $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$, что привело к величине сегмента Куна $A = -47 \cdot 10^{-8}$ см. Однако повышенное значение показателя степени может быть обусловлено либо объемными эффектами, либо эффектом протекания [2]. Кроме того, существующие в литературе [3] сведения по исследованию конформационных свойств в растворах ароматических ПИ с близкими по химическому строению к алициклическим ПИ структурноповторяющимся звеньями свидетельствуют о протекаемости их молекулярных клубков. Поэтому определение конформационных свойств молекул алициклического ПИ в растворе и количественная оценка их равновесной жесткости представляет большой интерес как с точки зрения более полного уточнения, так и получения информации о конформационных свойствах ряда алициклических ПИ.

В настоящей работе была предпринята попытка решения поставленной задачи двумя путями. Первый путь заключался в том, чтобы наиболее полно оценить эффект исключенного объема, не учитывая при этом эффект протекаемости молекулярного клубка. По второму пути учитывая

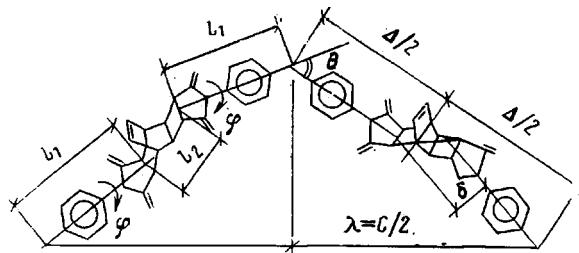


Рис. 1. Вытянутая конформация молекул алициклического ПИ. $\Delta=18,33 \cdot 10^{-8}$ см, $\delta=3,31 \cdot 10^{-8}$ см, $\theta=54^\circ$, $l_1=7,76 \cdot 10^{-8}$ см, $l_2=3,87 \cdot 10^{-8}$ см, $\lambda=17,8 \cdot 10^{-8}$ см

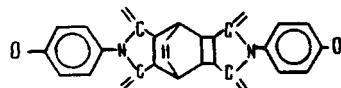
ли эффекты внутримолекулярного протекания клубка, пренебрегая эффектами исключенного объема.

На рис. 1 представлен период идентичности молекулярной цепи алициклического ПИ вытянутой конформации. При этом реальная цепь ПИ моделируется эквивалентной, каждое звено которой состоит из двух виртуальных связей длиной $\Delta/2$, вокруг которых возможно вращение, и одной перпендикулярной к двум первым связию δ , вокруг которой вращение невозможно. При условии допущения в такой модели параллельности звеньев l_1 и жесткости структуры алицикла длина сегмента Куна при незаторможенном вращении вычисляется по формуле [2]

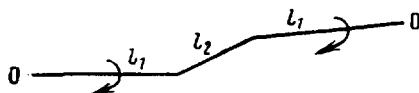
$$A_f = [\delta^2 + \Delta^2(1 + \cos \theta)/(1 - \cos \theta)]/\lambda$$

и составляет $A_f = (73 \pm 3) \cdot 10^{-8}$ см.

Однако, как видно из рис. 1, звенья l_1 являются не строго параллельными. Отклонение составляет порядок $\sim 5^\circ$, что приводит к реализации в таких цепях небольшой дополнительной гибкости. Для количественной оценки вклада непараллельности связей l_1 на параметр A_f рассмотрим участок этой цепи вблизи фрагмента



Предположив, что при этом свободное вращение осуществляется около связей, примыкающих к алициклу, имеющему жесткую структуру, получаем полимерную цепь, представляющую последовательность связей $l_1=7,76 \text{ \AA}$ и $l_2=3,87 \text{ \AA}$ со свободным вращением около l_1



и отсутствием вращения около l_2 . Валентные углы были заданы: $(\bar{l}_1 \wedge \bar{l}_2) = -\gamma_1 = 43^\circ$; $(\bar{l}_2 \wedge \bar{l}_1) = \gamma_2 = 38^\circ$.

Для подобных систем, согласно работе [2], вклад непараллельности связей в A_f можно оценить, исходя из соотношения

$$A_{f2} = \frac{(l_1 \cos \Delta \gamma + l_2 \cos \gamma)^2}{\lambda \sin^2 \Delta \gamma},$$

где $\Delta \gamma = (\gamma_1 - \gamma_2)/2$, $\gamma = (\gamma_1 + \gamma_2)/2$.

Подставив в это выражение значение длин связей l_1 , l_2 и валентных углов γ_1 , γ_2 , получим $A_{f2}=3 \cdot 378 \cdot 10^{-8}$ см. Из величины $A_{f2}=3 \cdot 378 \cdot 10^{-8}$ см следует, что вращение около двух почти параллельных связей не может привести к заметным изгибам цепи на этом участке, т. е. в данном случае пространственное строение алицикла не вносит большого вклада в гиб-

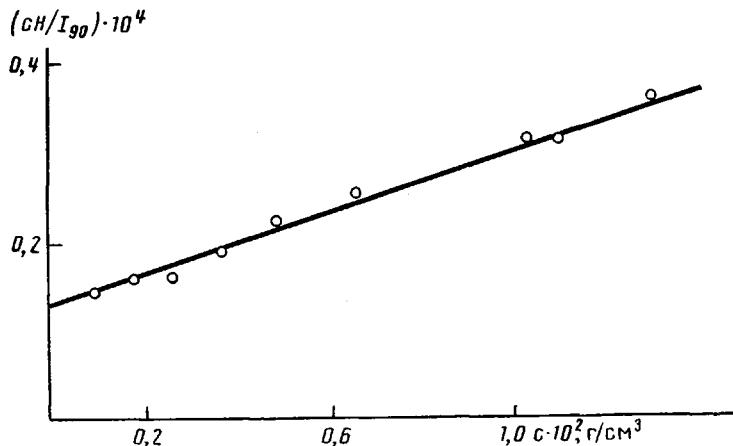


Рис. 2. Концентрационная зависимость обратной интенсивности светорассеяния для алициклического ПИ в ДМСО

кость полимерной цепи и с учетом аддитивности вкладов различных источников можно пренебречь величиной A_{f_2} при оценке величины A_i .

Для исключения влияния эффекта исключенного объема на конформационные свойства алициклического ПИ была предпринята попытка подобрать идеальный растворитель (θ -растворитель), однако в процессе работы не удалось его подобрать. Поэтому сочли целесообразным оценить невозмущенные размеры макромолекулярного клубка аналитически по данным, полученным в хороших растворителях методами светорассеяния и вискозиметрии, основываясь на термодинамических и статистических теориях растворов полимеров.

Растворы для измерения светорассеяния и характеристической вязкости готовили из переосажденного алициклического ПИ. Переосаждение проводили в ацетоне. Затем ПИ промывали этиловым спиртом и сушили в вакууме до постоянной массы, растворяя в ДМСО. Полученный раствор при комнатной температуре был истинно макромолекулярным раствором. Светорассеяние измеряли на фотогениодиффузометре «Софика» при $T=293 \text{ K}$, $\lambda=546 \text{ нм}$; калибровку проводили по бензолу $R_e = 2,52 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. Интервал концентрации при получении концентрационной зависимости с H/I_{90} от c составлял $0,05\text{--}1,3 \text{ г}/100 \text{ см}^3$. Растворы обеспыливали центрифугированием при ускорении $g=15\,000$ в течение 40–50 мин.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ ПИ измеряли в вискозиметре Оствальда со временем течения растворителя 75 с.

На рис. 2 приведена концентрационная зависимость величины cH/I_{90} для раствора ПИ, где H — оптическая постоянная, c — концентрация раствора, I_{90} — избыточное рассеяние раствора под углом 90° . По отсекаемому на оси ординат отрезку определили обратное значение средневесовой молекулярной массы ($1/M_w$). По наклону прямой вычисляли второй вириальный коэффициент раствора A_2 .

Таким образом, определенные величины средневесовой молекулярной массы и второго вириального коэффициента оказались равными $M_w = 80\,000 \text{ г}/\text{моль}$, $A_2 = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}/\text{г}^2$.

Невозмущенные размеры макромолекулярного клубка оценивали используя формулу Орофино — Флори [4], которая связывает второй вириальный коэффициент A_2 с размером клубков $(\bar{h}^2)^{1/2}$ или характеристической вязкостью $[\eta]$ полимера в хорошем растворителе и с коэффициентом набухания клубка α

$$\ln \left[1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\alpha^2 - 1) \right] = 9^{1/2} (2^{5/2} \pi N_A)^{-1} \frac{MA_2}{(\bar{h}^2)^{1/2}} = 3^3 \Phi (2^{5/2} \pi N_A)^{-1} \frac{MA_2}{[\eta]}, \quad (2)$$

где $\alpha = ([\eta]/[\eta]_0)^{1/2}$, $\Phi = 2,66 \cdot 10^{23}$ — постоянная Флори, N_A — число Авогадро, M — молекулярная масса.

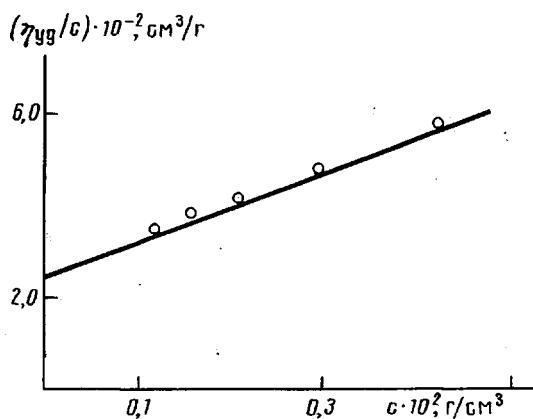


Рис. 3. График определения характеристической вязкости алициклического ПИ в ДМСО

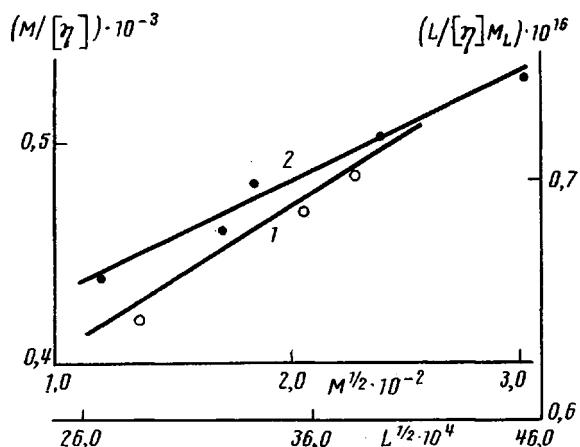


Рис. 4. Зависимость $M/[\eta]$ от $M^{1/2}$ по Хирсту – Штокмайеру (1) и зависимость $L/[\eta]M_L$ от $L^{1/2}$ по Ямакавы – Фуджи (2) для молекул алициклического ПИ в ДМСО

С помощью уравнения (2) сначала вычислили $\alpha=1,112$, затем из концентрационной зависимости приведенной вязкости $\eta_{sp}/c=f(c)$ (рис. 3), построенной на основе экспериментальных данных, путем экстраполяции η_{sp}/c к $c=0$, определили величину характеристической вязкости, равную $[\eta]=2,4 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$. Зная величину характеристической вязкости в ДМСО и α , легко определить значение $[\eta]_0$. После чего находим K_0 из уравнения Марка – Куна – Хаувинка для θ -точки. Невозмущенные размеры макромолекулярного клубка $(\hbar_0^2/M)^{1/2}$, соответствующие θ -растворителю, оценивали из соотношения

$$K_0 = \Phi (\hbar_0^2/M)^{1/2}$$

Поскольку экспериментальное значение параметра A_2 оказалось положительным, можно было бы высказать предположение о хорошем термодинамическом качестве использованного растворителя – ДМСО для алициклического ПИ. Однако сопоставление величины $A_2=8,5 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{моль}/\text{г}^2$, определенной экспериментально для алициклического ПИ, со значениями A_2 , приведенными в работе [5] для ароматических полиамидокислот в амидных растворителях $(30-40) \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}/\text{г}^2$, свидетельствует о том, что в данном случае значение A_2 в $\sim 4-5$ раз ниже и характерно для тех растворителей, в которых образуются полиимидные стадии ($A_2=(8-10) \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}/\text{г}^2$) [6]. Это позволяет сделать вывод о сравнительно плохом термодинамическом качестве ДМСО для алициклического ПИ.

С помощью формулы $A = (M_0/\lambda) (\hbar_0^2/M)$, где $M_0 = 454$ – молекулярная масса мономерного звена, $\lambda = C/2 = 17,8 \cdot 10^{-8}$ см – половина периода идентичности, определили величину сегмента Куна $A = 50 \cdot 10^{-8}$ см.

Напомним, что величина $A = 50 \cdot 10^{-8}$ см получена сопоставлением экспериментальных данных с уравнением (2), учитывающим эффект исключенного объема, но не учитывающим эффект протекания. Эта величина оказалась близкой к $A = 47 \cdot 10^{-8}$ см, полученной в работе [1] и значительно ниже величины $A_f = 75 \cdot 10^{-8}$ см, определяющей наименьшую возможную жесткость цепи при полной свободе вращения, и поэтому не имеет физического смысла.

Полученный результат $A < A_f$, наряду со значениями $a = 0,60$ и $A_2 = 8,5 \cdot 10^{-4}$ см³·моль/г² является еще одним подтверждением того, что при оценке конформации молекулярного клубка алициклического ПИ необходимо учитывать внутримолекулярную протекаемость клубка.

Исходя из этого в дальнейшем величину параметра A алициклического ПИ определяли с использованием теории червеобразных цепей, преубрегающей эффектами исключенного объема, но учитывающей эффекты протекания. При этом воспользовались экспериментальными данными работы [1] по характеристической вязкости и ММ фракции алициклического ПИ.

Использовали уравнения Хирста – Штокмайера [7]

$$\frac{M}{[\eta]} = \Phi_0 (M_0/\lambda A)^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} - 0,931 \Phi^{-1} (M_0/\lambda) A^{-1} \left[\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right], \quad (3)$$

где d – гидродинамический диаметр цепи, а также уравнение Ямакавы – Фуджи [8]

$$\frac{L}{[\eta] M_L} = \frac{L^{\frac{1}{2}}}{\Phi_0 A^{\frac{1}{2}}} + \frac{2,45}{A \Phi_0} \left(\ln \frac{A}{d} - 1,056 \right) \quad (4)$$

где $(M = M_0/\lambda$ и $L = (M/M_0)\lambda$).

Сопоставление теоретической зависимости, согласно уравнениям (3) и (4), с экспериментальными данными, которые представлены на рис. 4, приводит к значениям длины сегмента Куна $(81 \pm 15) \cdot 10^{-8}$ см соответственно. Найденное экспериментально значение сегмента Куна $A = (81 - 86) \cdot 10^{-8}$ см алициклического ПИ хорошо коррелирует с результатами теоретических расчетов по определению A_f , что свидетельствует в пользу надежности определенной величины A . Степень заторможенности вращения в реальных цепях алициклического ПИ $\sigma = (A/A_f)^{\frac{1}{2}} = 1,1$, что близко к значениям σ для других ароматических ПИ [3], и указывает на практически полную свободу внутреннего вращения в цепях этого ПИ, вокруг «шарнирных» группировок.

Полученное значение $A = (81 - 86) \cdot 10^{-8}$ см алициклического ПИ в 3–4 раза превосходит аналогичный параметр ароматических ПИ $(24 - 28) \cdot 10^{-8}$ см [5, 9], конформационные свойства которых в растворах определяются эффектами исключенного объема. Поэтому, согласно предсказаниям теории, при таком увеличении A параметр исключенного объема, пропорциональный отношению $(M_L/A)^{\frac{1}{2}}$ [2], уменьшается в 5–8 раз, следовательно, его влияние может не приниматься во внимание в исследованной области ММ. Вследствие этого к алициклическим ПИ может быть применена модель червеобразной цепи, учитывающая протекаемость макромолекулярного клубка.

Проведенные исследования показали, что макромолекулы алициклического ПИ характеризуются в растворе сравнительно большим (по абсолютной величине) сегментом Куна ($\sim 90 \cdot 10^{-8}$ см) и параметром $(\hbar_0^2/M)^{\frac{1}{2}} = 1,32 \cdot 10^{-8}$ см вследствие протяженности размеров мономерных звеньев между соседними эфирными связями. Поэтому величина A содержит всего 4–5 повторяющихся единиц. Поскольку длина A алициклического ПИ больше, чем у ароматических ПИ, содержащих шарнирные группировки в ангидридных и аминных фрагментах макроцепи, молекулярный клубок этого полимера в растворе построен значительно более рыхло. Вслед-

ствие этого гидродинамическое взаимодействие в них ослаблено и при рассмотрении алициклических ПИ необходимо учитывать эффект протекания клубка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухамедъянова Р. Е., Шаяхметов Ш. Ш., Жубанов Б. А., Бойко Г. И. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1980. Т. 202. № 4. С. 33.
2. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 380 с.
3. Погодина Н. В., Мельников А. Б., Богатова И. Н., Цветков В. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Русанов А. Л., Пономарев И. И., Маргалигадзе Ю. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 73.
4. Orofino T. A., Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 5. P. 1067.
5. Дьяконова Н. В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1986. 139 с.
6. Андреева В. М., Конавец В. И., Тагер А. А., Выгодский С. Я., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1285.
7. Hearst J. R. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 6. P. 1506.
8. Yamakawa N., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
9. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Х. А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
01.10.90

B. K. Donenov, B. A. Zhubanov

CONFORMATIONAL PROPERTIES AND EQUILIBRIUM RIGIDITY OF ALICYCLIC POLYIMIDE MACROMOLECULES

Summary

Conformational properties of alicyclic PI molecules in DMSO have been studied by viscometry, velocity sedimentation and light scattering methods. The mean-square dimensions, the second virial coefficient, the swelling coefficient and the Kuhn segment value have been determined. The value of the Kuhn segment $A=90 \cdot 10^{-8}$ cm obtained using the worm-like chain model correlates with the $A_f=75 \cdot 10^{-8}$ cm value. The degree of rotation retardation $\sigma=1.1$. The Kuhn segment contains five repeating units.