

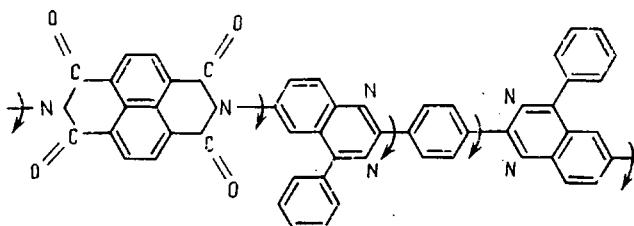
УДК 541.64

© 1991 г. Н. В. Погодина, И. Н. Богатова

**ОРИЕНТАЦИЯ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ  
В ПОТОКЕ В РАСТВОРАХ ЖЕСТКОЦЕПНОГО  
ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДОХИНАЗОЛИНА**

Исследована ориентация динамического ДЛП в растворах молекул стержнеобразного полинафтоиленимидохиназолина с высокой равновесной жесткостью цепи — сегмент Кона равен 1500 Å. Показано, что экспериментальные времена релаксации ДЛП очень коротких цепочек, составляющих доли сегмента, не могут быть адекватно описаны в терминах вращательной релаксации жесткого стержня и необходим учет внутримолекулярной динамики цепи.

Исследование кинетических свойств жесткоцепных полимеров представляет интерес как с точки зрения характеристики их размеров и формы, так и с точки зрения проверки применимости молекулярных моделей. С этой целью в работе исследована величина угла ориентации ДЛП в потоке в растворах молекул стержнеобразного полинафтоиленимидохиназолина (**ПНИХ**) со следующей структурой мономерного звена:



ПНИХ получали высокотемпературной поликонденсацией по методикам [1, 2], обеспечивающим невысокую полидисперсность образцов  $M_w/M_n < 2$ .

Ранее проводили исследования поступательной диффузии, вискозиметрии и ДЛП в потоке (равновесный эффект) в растворах ПНИХ, по результатам которых были определены персистентная длина  $a = 750$  Å, гидродинамический диаметр  $d = 20$  Å и оптическая анизотропия единицы длины цепи  $\beta = 26 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> в концентрированной серной ( $\eta_0 = 22,2 \cdot 10^{-2}$  П) и сульфоновой ( $\eta_0 = 11,6 \cdot 10^{-2}$  П) кислотах [3, 4]. Условия и техника эксперимента описаны в работе [4].

В области градиентов скорости  $g < 4 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup> наблюдали линейный характер зависимости углов ориентации от скорости потока  $g$ , что иллюстрирует рисунок 1 (на рисунке представлены дополнительные углы  $\chi = \frac{\pi}{4} - \varphi$ ). Начальные наклоны дополнительных углов ориентации  $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$  находили, используя процедуру экстраполяции согласно работе [5]. Концентрационная зависимость начальных наклонов  $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$  практически отсутствовала, что определялось очень низкими использованными концентрациями  $c$  (сотые и тысячные доли процента). Характеристические значения углов ориентации и времен релаксации  $\tau$ , полученные с проведением двойной экстраполяции  $g \rightarrow 0$ ,  $c \rightarrow 0$  по формуле

$$\tau = 2 \left[ \frac{\chi}{g} \right] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left( \frac{\operatorname{tg} 2\chi}{g} \right) \quad (1)$$

содержатся в таблице. Там же по результатам предыдущих исследований приведены значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , молекулярной массы  $M$  и контурной длины  $L = M/M_L$  в максимально вытянутой конформации  $M_L = 35 \cdot 10^8$  см<sup>-1</sup>.

Учитывая стержнеобразную конформацию и высокую равновесную жесткость цепи, установленную по гидродинамическим и динамооптиче-

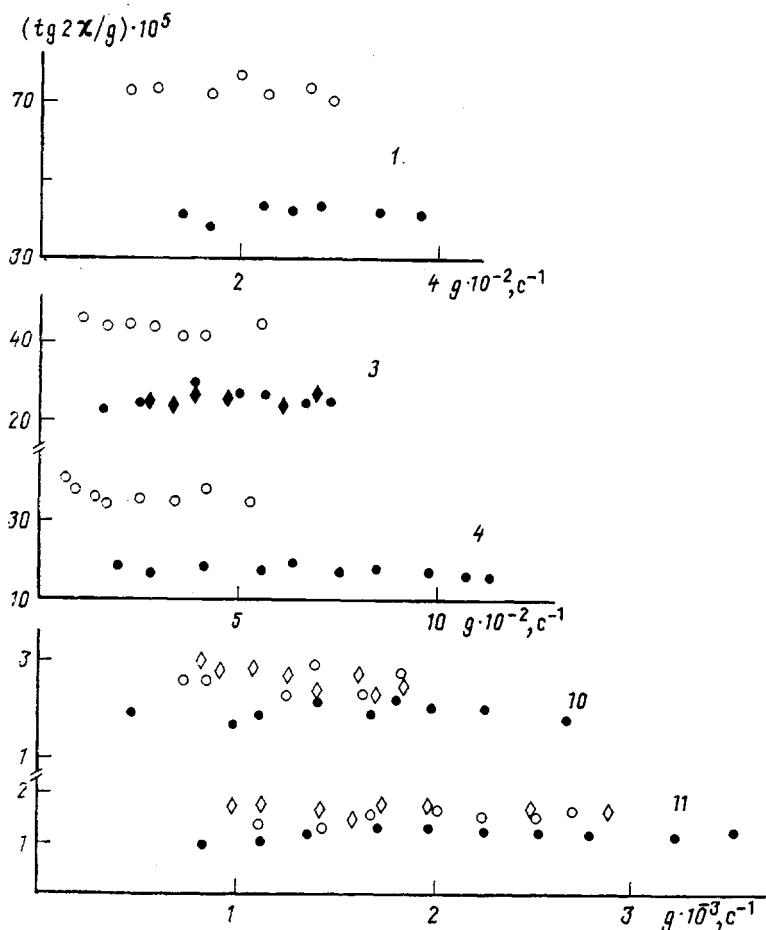


Рис. 1. Зависимость  $\operatorname{tg} 2\chi/g$  от  $g$  для пяти образцов ПНИХ при минимальных использованных концентрациях в серной (светлые точки) и сульфоновой (темные) кислотах. Цифры на рисунке соответствуют номерам образцов в таблице. Минимальные концентрации лежат в пределах от  $c=0,3 \cdot 10^{-4}$  (образец 1) до  $c=5 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup> (образец 11)

ским данным [3, 4], а также область малых контурных длин цепей, содержащих менее сегмента  $0,1 \leq L/A \leq 1$  (таблица), можно в первом приближении моделировать молекулы ПНИХ жестким тонким цилиндром длиной  $L$  и диаметром  $d$ . Наиболее строго гидродинамический анализ по-перечного вращательного движения длинных цилиндров с учетом конце-

#### Гидродинамические характеристики молекул ПНИХ в серной и сульфовых кислотах

Образец, №	$M D\eta \cdot 10^5$	$L \cdot 10^8$ , см	$\tau \cdot 10^5$ , с	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , см <sup>2</sup> /г	G	$\tau \cdot 10^5$ , с	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , см <sup>2</sup> /г	G	$\frac{\tau_{H_2SO_4}}{\tau_{HCH_3SO_4/HClSO_3}}$		
						96%-ная $H_2SO_4$					
						$HCl_3SO_4/HClSO_3$					
1	63,2	1808	73	10,2	0,6	42	10,8	0,64	1,74		
2	36,9	1056	44	6,3	1,0						
3	31,2	892	44	6,4	1,2	25	6,5	1,28	1,8		
4	26,5	758	34	5,4	1,25	18	6,1	1,15	1,88		
5	27,1	776	24	4,4	1,1						
6	26,5	758	20	4,1	1,0						
7	25,4	726	18	3,8	1,0						
8	10,9	312	3,2	1,25	1,27						
9	5,6	160	1,0	0,49	2,0						
10	5,3	150	2,4	0,45	5,45	1,8	0,65	5,42	1,33		
11	4,5	128	1,5	0,40	4,5	1,2	0,5	5,43	1,25		

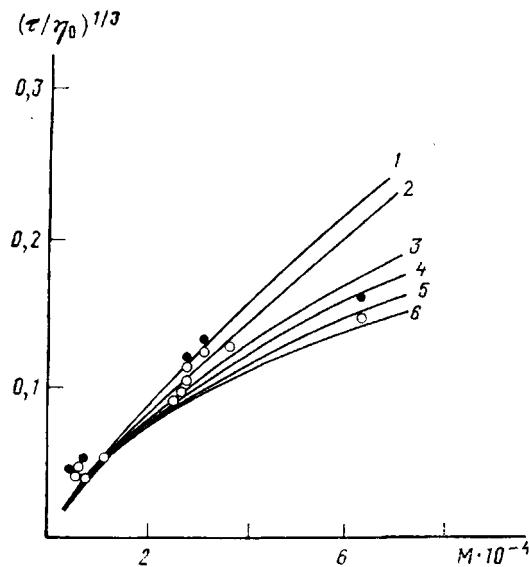


Рис. 2. Зависимость  $(\tau/\eta_0)^{1/3}$  от  $M$ . Точки — экспериментальные данные для образцов ПНИХ в серной (светлые) и сульфоновой кислотах (темные). Сплошные кривые 1–6 — теоретические зависимости. Кривые 1 и 2 рассчитаны по уравнению (2) для прямолинейного сфероцилиндра при  $d=50$  и  $75$  Å. Кривые 3–6 вычислены по уравнениям (2), (4) и (5) для червеобразной цепи при вариации персистентной длины.  $a=1000$  (3),  $750$  (4),  $600$  (5) и  $500$  Å (6) при постоянном значении  $d=50$  Å

вых эффектов выполнен в работе [6]. При условии  $L/d > 7$  справедливо уравнение

$$\tau_{\text{в.р}} = \frac{\pi \eta_0 L^3}{18kT} \left\{ \ln \frac{L}{d} - 0,877 + 7 \left[ \frac{1}{\ln \frac{2L}{d}} - 0,28 \right]^3 \right\}^{-1} \quad (2)$$

Здесь  $\tau_{\text{в.р}}$  — время релаксации стержня при вращении вокруг короткой оси. Для рассматриваемого случая релаксации оптической анизотропии имеем

$$\tau_{\text{в.р}} = \frac{1}{6D_r} = \frac{1}{12 \left[ \frac{\chi}{g} \right]}, \quad (3)$$

где  $D_r$  — коэффициент вращательной диффузии длинного стержня при вращении вокруг поперечной оси.

На рис. 2 точками представлены экспериментальные значения величины  $(\tau/\eta_0)^{1/3}$  в зависимости от ММ полимера. Кривые 1 и 2 представляют величины  $(\tau_{\text{в.р}}/\eta_0)^{1/3}$ , вычисленные по уравнению (2) и различающиеся гидродинамическим диаметром цепи  $d=50$  и  $75$  Å соответственно. Из рисунка видно, что экспериментальные значения времен релаксации для образцов 2–8 с  $M=(10–40) \cdot 10^3$  могут быть совмещены с теоретическими зависимостями для жестких цилиндров, т. е. конформация стержня сохраняется в цепи вплоть до  $M=4 \cdot 10^4$ , однако при этом значение гидродинамического диаметра явно завышено:  $d=50–75$  Å. Три последних низкомолекулярных образца 9–11 с  $M \leq 5,6 \cdot 10^3$  лежат за пределами применимости уравнения (2), так как для них  $L/d < 7$  (таблица), и обсуждаются ниже. Отклонение наиболее высокомолекулярной точки — образец 1 с  $M=63 \cdot 10^3$ , от теоретических зависимостей для прямолинейного сфероцилиндра отражает отступление от стержнеобразной конформации (проявление гибкости) и может быть использовано для определения пер-

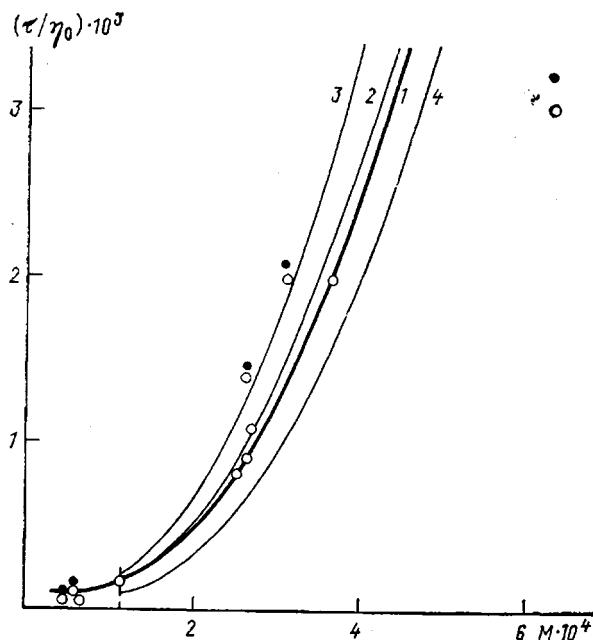


Рис. 3. Зависимость  $(\tau/\eta_0)$  от  $M$ . Точки – экспериментальные данные для образцов ПНИХ в серной (светлые) и сульфоновой кислотах (темные). Сплошные кривые 1–4 – теоретические зависимости. Кривая 1 рассчитана по уравнению (6) для прямолинейного стержня при  $d=50$  Å и  $b=300$  Å. Кривые 2–4 вычислены по уравнению (2) для прямолинейного сфероцилиндра при  $d=50$  (2), 75 (3) и 20 Å (4)

систементной длины цепи  $a$  по теориям [7, 8], согласно которым

$$\tau = \tau_{\text{в.р}} f(x) \quad (4)$$

Здесь  $\tau_{\text{в.р}}$  – время релаксации стержня при вращении вокруг короткой оси, определяемое уравнением (2);  $x=L/a$  – количество персистентных длин в цепи;  $f(x)$  – функция, учитывающая равновесную гибкость цепи в области  $0,1 \leq x \leq 5$  и определяемая уравнением [8]

$$f(x) = (1,0120 - 0,24813x + 0,033703x^2 - 0,0019177x^3) \times \\ \times (1 - 0,06469x + 0,01153x^2 - 0,0009893x^3) \quad (5)$$

Кривые 3–6 представляют теоретические значения  $(\tau/\eta_0)^{1/2}$ , вычисленные по уравнениям (2), (4), (5) для эквивалентной червеобразной цепи при вариации персистентной длины в пределах  $a=1000–500$  Å. Принимая во внимание слабую зависимость  $\tau$  от величины  $a$  для жестких червеобразных цепей (рис. 2, кривые 3–6), получаем оценочные значения персистентной длины цепи  $a=800 \pm 100$  Å. Эта величина согласуется со значением, полученным ранее для данного полимера методом молекулярной гидродинамики и оптики [3, 4].

С убыванием длины цепи асимметрия формы  $p$  падает (для наиболее низкомолекулярных образцов  $p=L/D \approx 3$ ), при этом эквивалентная форма цепи приближается к сферической, что вызывает необходимость учета размеров поперечника. Подобная задача была решена в работе [9], авторы которой получили интерполяционные формулы для коэффициента вращательного трения низкомолекулярных цепных молекул, моделируемых жестким стержнем при его вращении вокруг поперечной оси. Соответствующее выражение для  $\tau$  имеет вид

$$\tau = \frac{\pi \eta_0 L^3}{24kT \left\{ 0,75 \ln \frac{L}{d} - 0,27 + \frac{d}{L} \right\}} + \frac{\pi \eta_0 L b^2}{32kT \left\{ 0,75 \ln \frac{L}{d} - 0,27 + \frac{d}{L} \right\}} \quad (6)$$

Здесь  $L$  и  $b$  — длина и поперечник стержня;  $d$  — диаметр бусины прямолинейного «жемчужного ожерелья».

На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость  $(\tau/\eta_0)$  от  $M$  для исследованных образцов. Теоретическая кривая 1, соответствующая уравнению (6), может быть совмещена с экспериментальными данными при  $d=50 \text{ \AA}$  и  $b=300 \text{ \AA}$ . Здесь же кривыми 2–4 представлены зависимости, вычисленные по уравнению (2) при  $d=50, 75$  и  $20 \text{ \AA}$  соответственно. При этом первый член в правой части формулы (6), дающий основной вклад в высокомолекулярной области, лишь незначительно численным коэффициентом отличается от выражения по формуле (2) (кривые 1 и 2, построенные по формулам (2) и (1) при  $d=50 \text{ \AA}$ , практически совпадают), т. е. учет цепного строения молекулы согласно работе [9] не приводит к принципиально отличным результатам. В то же время второй член в правой части уравнения (6), существенный в низкомолекулярной области, удовлетворяет экспериментальным данным лишь при неразумно большом значении поперечного размера  $b=300 \text{ \AA}$ . В результате изложенного следует, что экспериментальные времена релаксации ДЛП  $\tau$  не могут быть адекватно описаны в терминах вращательной релаксации стержня, поскольку диаметр цепи при этом получается неразумно большим. Это же проявляется и в завышенных значениях коэффициента  $G$ , определяемого уравнением

$$G = \frac{\tau_{\text{в.п}} RT}{2M[\eta]\eta_0} \quad (7)$$

и связывающего время вращательной релаксации с ММ и  $[\eta]$ . Практически все значения  $G$  (таблица), за исключением наиболее высокомолекулярного образца 1, превышают максимально допустимое значение  $G=-0,63$  — для жестких эллипсоидов [10] и сфероидов [11] с асимметрией формы  $p=\infty$ , а также значение  $G=0,5$  [12] — для многосегментной цепи при  $x \rightarrow 0$ . Завышенные значения гидродинамического диаметра, равно как и коэффициента  $G$ , отражают, по нашему мнению, неправомерность трактовки экспериментальных времен релаксации оптической анизотропии ДЛП в рамках модели «изолированной» жесткой частицы без учета внутримолекулярного движения в цепи.

Процесс релаксации ДЛП, являясь сложным ориентационно-деформационным эффектом [13, 14], включает в себя как процесс релаксации ориентации, так и процесс релаксации деформации. Полное время релаксации  $\tau$  ориентационно-деформационного процесса выражается уравнением, предполагающим аддитивность вкладов скоростей релаксации ориентации и деформации

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{в.п}}} + \frac{1}{\tau_{\text{деф}}} \quad (8)$$

Здесь  $\tau_{\text{в.п}} = \frac{2GM[\eta]\eta_0}{RT}$  — время вращательной релаксации, сильно за-

висящее от  $M$  ( $\tau_{\text{в.п}} \sim M^\alpha$ , где  $\alpha=1,5-3$ );  $\tau_{\text{деф}}$  — время релаксации деформации, которое может слабо или вовсе не зависеть от  $M$ .

Экспериментальная зависимость  $\tau=f(M)$ , представленная на рис. 3, отражает резкий рост времени релаксации  $\tau$  от длины цепи и преобладание вращательной релаксации в общем процессе  $\tau \approx \tau_{\text{в.п}}$  в области  $M=(1-4) \cdot 10^4$ . Проявление деформационного движения в цепи на временном масштабе вращательного движения происходит при  $M \geq 6 \cdot 10^4$  и выражается в ослаблении зависимости  $\tau=f(M)$  и соответствующем уменьшении коэффициента  $G=0,6$  (таблица).

В области  $M < 10^4$  ( $x < 0,5$ ) эквивалентная форма цепи приближается к сферической, и время вращательной релаксации должно резко убывать. Эксперимент, однако, показывает (таблица) наличие значительного по величине времени релаксации  $\tau \sim 10^{-5} \text{ с}$ , которое существенно превышает расчетное значение  $\tau_{\text{в.п}} \sim 10^{-6} \text{ с}$ , вычисленное по формуле (2), и очень слабо зависит от  $M$  и  $\eta_0$  (рис. 1, таблица, образцы 10 и 11). Сказанное

иллюстрируется также данными таблицы, где в последнем столбце представлено отношение экспериментальных времен релаксации в двух использованных растворителях (серной и сульфоновых кислотах). Если для высокомолекулярных образцов отношение времен релаксации примерно соответствует отношению вязкостей растворителя

$$\frac{\tau_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\tau_{\text{HCH}_3\text{SO}_3/\text{HClSO}_3}} \approx \frac{\eta_0 \text{H}_2\text{SO}_4}{\eta_0 \text{HCH}_3\text{SO}_3/\text{HClSO}_3} = 1,9$$

(преобладание диффузионного вращательного процесса  $\tau \sim \eta_0$ ), то для низкомолекулярных образцов наблюдается тенденция ослабления зависимости  $\tau$  от  $\eta_0$  и отношение времен релаксации

$$\frac{\tau_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\tau_{\text{HCH}_3\text{SO}_3/\text{HClSO}_3}} \rightarrow 1$$

(таблица и рис. 1), (преобладание недиффузионного процесса внутреннего трения), что отмечалось еще Куном [15].

Для описания имеющихся экспериментальных данных, которые не удовлетворяют уравнению (8), можно предположить, что процесс релаксации в явлении ДЛП в области длин цепей, составляющих доли сегмента ( $x=2L/A < 0,5$ ), описывается уравнением (9)

$$\tau = \tau_{\text{в.р}} + \tau_0 \quad (9)$$

Экспериментальное время релаксации  $\tau$  в этом случае определяется максимальным временем из двух конкурирующих величин  $\tau_{\text{в.р}}$  и  $\tau_0$ . Поскольку  $\tau_{\text{в.р}} \rightarrow 0$ , время релаксации  $\tau$  определяется величиной  $\tau_0$ . Не вдаваясь в детали установления природы  $\tau_0$ , можно предположить, что оно связано с внутримолекулярной динамикой цепи (малые изгибные движения жестких цепей). Существование аналогичных движений в жестких стержнеобразных полимерах, подверженных воздействию динамических полей, отмечали в ряде работ [16, 17]. При этом гидродинамическое поведение последних описывали в рамках гибридной модели [17] спектром времен релаксаций  $\tau = \sum_i \tau_i$ , отражающим их квазицепное строение.

Представленный материал показывает, что экспериментальные времена релаксации ДЛП коротких цепей, составляющих доли сегмента, не могут быть адекватно описаны в терминах вращательной релаксации жесткого стержня; необходим учет внутримолекулярной динамики цепи.

Авторы приносят благодарность И. И. Пономареву за предоставление полимерных образцов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак А. В., Русанов А. Л., Батиров И. // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 14.
2. Русанов Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1571.
3. Погодина Н. В., Мельников А. Б., Русанов А. Л., Виноградова С. В., Пономарев И. И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 755.
4. Погодина Н. В., Богатова И. Н., Русанов А. Л., Виноградова С. В., Пономарев И. И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 810.
5. Leray J. // J. chim. phys. 1960. V. 57. № 4. P. 323.
6. Broersma S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 6. P. 1626.
7. Hearst J. E. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 5. P. 1062.
8. Hagerman P. J., Zimm B. H. // Biopolymers. 1981. V. 20. № 7. P. 1421.
9. Будгов В. П., Фоканов В. П., Яновская Н. К. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 2. С. 265.
10. Kuhn W., Kuhn H., Büchner P. // Ergebn. exakt. Naturwiss. 1951. B. 25. S. 1.
11. Цветков В. Н. // Жесткоцепные полимерные молекулы. М., 1986.
12. Noda I., Hearts J. E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2342.
13. Kuhn W., Kuhn H. // Helv. chim. acta. 1945. B. 28. S. 1533; 1946. B. 29. S. 71.
14. Cerf R. // J. Phys. Radium. 1958. V. 19. P. 122.
15. Kuhn W., Kuhn H. // J. Colloid. Sci. 1948. V. 3. № 1. P. 11.
16. Rosser R. W., Nestler F. H. M., Schrag J. L., Ferry J. D. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1239.

17. Nakajima H., Okudo N. O., Komatsubara M., Wada Y. // J. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1979. V. 20. № 1. P. 49.

Научно-исследовательский институт физики  
при Ленинградском государственном  
университете

Поступила в редакцию  
08.02.91

N. V. Pogodina, I. N. Bogatova

ORIENTATION OF THE FLOW BIREFRINGENCE IN SULUTIONS  
OF RIGID POLYNAPHTHOYLENE IMIDOQUINAZOLINE

S u m m a r y

Orientation of the dynamic birefringence in solutions of rod-like polynaphthoylene imidoquinazoline having the high equilibrium rigidity of the chain (the length of the Kuhn segment  $A=1500 \text{ \AA}$ ) has been studied. The experimental values of relaxation times of the birefringence for very short chains being much shorter than a segment can not be correctly described in terms of the rotational relaxation of a rigid rod and require the account of the intramolecular dynamics of a chain.