

УДК 541.64:539.199

© 1991 г. Н. В. Погодина, А. Б. Мельников, А. Л. Русанов,
С. В. Виноградова, И. И. Пономарев

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ЖЕСТКОЦЕПНОГО
ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДОХИНАЗОЛИНА**

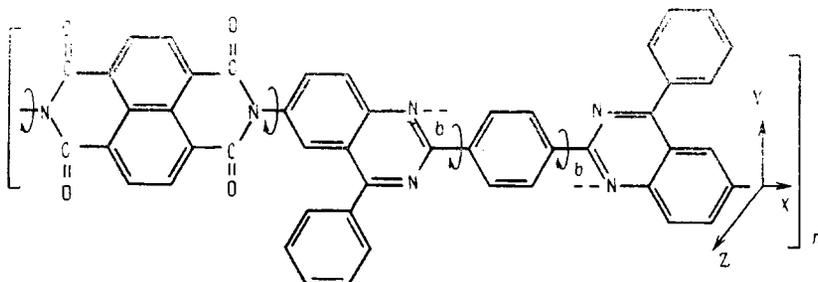
Исследована поступательная диффузия и вязкость 10 образцов стержнеобразного полинафтоиленимидохиназолина в 96%-ной H₂SO₄. Получены уравнения типа Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = 2,82 \cdot 10^{-4} M^{1,40 \pm 0,05}$$

$$D = 4,23 \cdot 10^{-5} M^{-0,80 \pm 0,02}$$

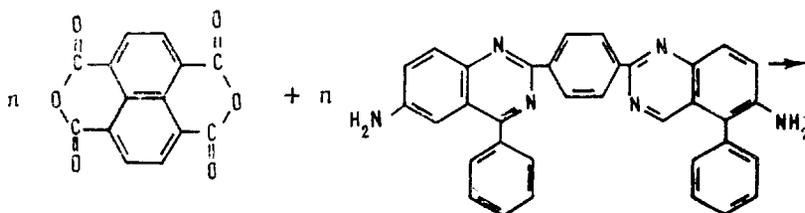
Показано, что гидродинамическое поведение молекул полинафтоиленимидохиназолина в 96%-ной H₂SO₄ может быть адекватно описано с помощью модели протекаемого червеобразного сфероцилиндра с высокой равновесной жесткостью $A = (1300 \pm 300) \cdot 10^{-8}$ см и гидродинамическим диаметром цепи $d = (20 \pm 5) \cdot 10^{-8}$ см.

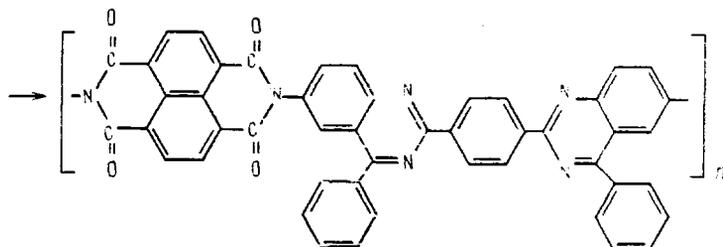
Исследования полинафтоиленимидов (ПНИ) показали, что гидродинамические [1] и оптические [1, 2] свойства, проявляемые их молекулами в сернокислотных растворах, существенно зависят от способа включения нафтоиленимидных фрагментов в полимерную цепь. В отличие от исследованных ранее молекул ПНИ, где нафтоиленимидные фрагменты были разделены по цепи метиленовыми [1] или бензимидазольными группами [2], способствовавшими свертыванию цепи, молекулы исследуемого в настоящей работе полинафтоиленимидохиназолина (ПНИДАХ) состоят только из жестких ариимидных фрагментов, соединенных простыми связями:



Уникальная структура этого полимера дает основание предполагать очень высокую равновесную жесткость его молекул, поскольку отсутствуют структурные элементы, обеспечивающие изгиб полимерной цепи, которую можно рассматривать как стержень длиной L с поперечником d .

ПНИДАХ получен по методикам [3, 4] высокотемпературной поликонденсацией диангида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 6,6-диамино-2-(*n*-фенилен)-бис-[4-фенилхиназолина]





Исследовали поступательную диффузию и вязкость растворов молекул 10 образцов ПНИДАХ в концентрированной серной кислоте (96%) с плотностью $\rho_0 = 1,83 \text{ г/см}^3$ и вязкостью $\eta_0 = 18,5 \cdot 10^{-2} \text{ г/см} \cdot \text{с}$ при 298 К. Поступательную диффузию изучали на поляризационном диффузометре [5] с величиной двоения шпатов 0,10 и 0,106 см в металлической кювете с фторопластовыми вкладышами [6] значительной длины (3 и 3,8 см) по ходу луча, что позволило надежно определять коэффициенты поступательной диффузии D при концентрациях $c \sim (0,03-0,05) \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$. Значения D вычисляли из тангенса угла наклона зависимости дисперсии концентрационной границы $\overline{\Delta^2}$ от времени t (рис. 1). Дисперсию рассчитывали методом площадей и максимальных ординат [5]. Полученные при таких концентрациях значения D принимали за экстраполированные на нулевую концентрацию значения D_0 . Инкременты показателя преломления $\Delta n/\Delta c$ определяли при $\lambda = 5460 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ по площади под интерференционными кривыми; его среднее значение $\Delta n/\Delta c = 0,35 \pm 0,02$. Характеристическую вязкость $[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \right)$ измеряли в капиллярном вискозиметре Остваль-

да со временем течения растворителя $\tau = 107 \text{ с}$. Зависимость $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = f(c)$, представ-

ленная для всех образцов ПНИДАХ на рис. 2, имела прямолинейный характер, что свидетельствовало об отсутствии заметных полиэлектролитных эффектов. Среднее значение константы Хаггинса $K' = 0,51$. Полученные значения $[\eta]$, D_0 , $\Delta n/\Delta c$ для образцов ПНИДАХ представлены в таблице.

На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость $[\eta]$ от D , которая в имеющемся достаточно большом интервале изменения $[\eta]$ и D сохраняется прямолинейной и может быть выражена уравнением типа Марка — Куна

$$[\eta] = KD^{-a/b} \quad (1)$$

с высоким значением показателя степени для данного полимергомологического ряда ($a/b = 1,75$). Здесь a и b — показатели степени в уравнениях Марка — Куна, связывающих $[\eta]$ и D с ММ полимера. Подставляя полученное значение $a/b = \text{const} = 1,75$ в уравнение

$$3b = a + 1, \quad (2)$$

справедливое в предположении постоянства гидродинамического инварианта Цветкова — Кленина A_0 , получаем первичную оценку показателей степени в уравнениях Марка — Куна $a = 1,4$; $b = 0,8$, высокие значения которых свидетельствуют о палочкообразной конформации исследованных молекул ПНИДАХ.

ММ образцов определяли по уравнению

$$M_{D\eta} = \left(\frac{A_0 T \cdot}{\eta_0} \right)^3 \frac{100}{[\eta] D^3} \quad (3)$$

Анализ экспериментальных значений A_0 для различных классов полимеров показал [7], что для жесткоцепных полгетероамидов наиболее вероятным является значение $A_0 = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град} \cdot \text{моль}^{1/3}$. Молекулярные массы M , полученные по уравнению (3) при указанном выше значении A_0 , содержатся в таблице. Следует отметить широкий (более чем десятикратный) интервал изменения ММ, который удалось получить для стержнеобразного полинафтопленимида.

На рис. 4 приведены зависимости $[\eta]$ и D от $M_{D\eta}$ в логарифмическом масштабе. Экспериментальные точки могут быть аппроксимированы ли-

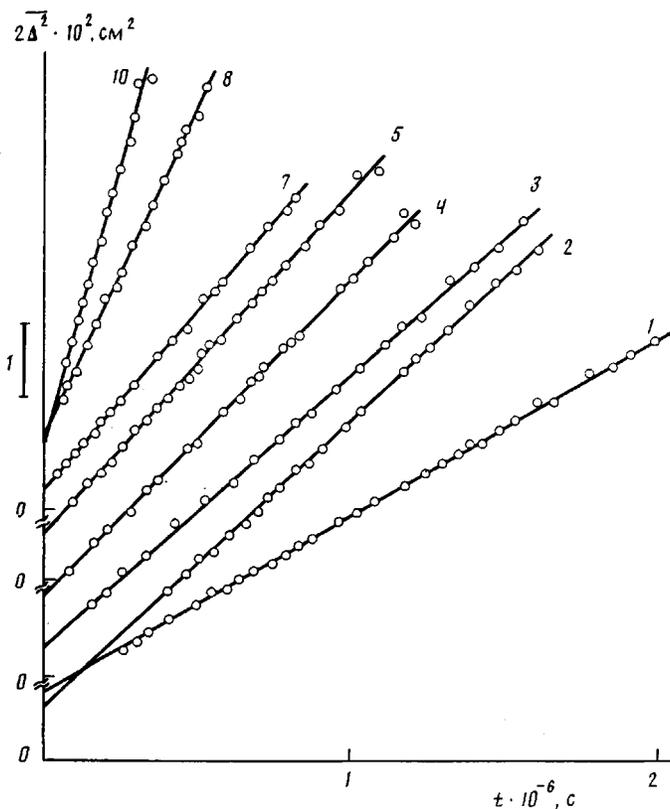


Рис. 1. Зависимость дисперсии $\overline{\Delta^2}$ концентрационной границы от времени диффузии t для образцов ПНИДАХ. Здесь и на рис. 2 номера у прямых соответствуют номерам образцов в таблице

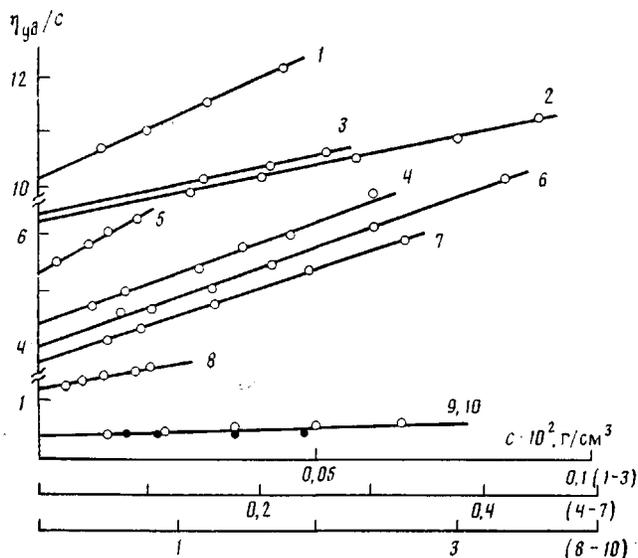


Рис. 2. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от концентрации c молекул ПНИДАХ в H_2SO_4

нейными уравнениями, рассчитанными по методу наименьших квадратов (г, см, с) $[\eta] = 2,82 \cdot 10^{-4} M^{1,40 \pm 0,05}$ (коэффициент корреляции $r = 0,995$), $D = 4,23 \cdot 10^{-5} M^{-0,80 \pm 0,02}$ (коэффициент корреляции $r = 0,998$).

Высокие значения показателей степени подтверждают сильную протекательность молекул ПНИДАХ и характерны для жесткоцепных поли-

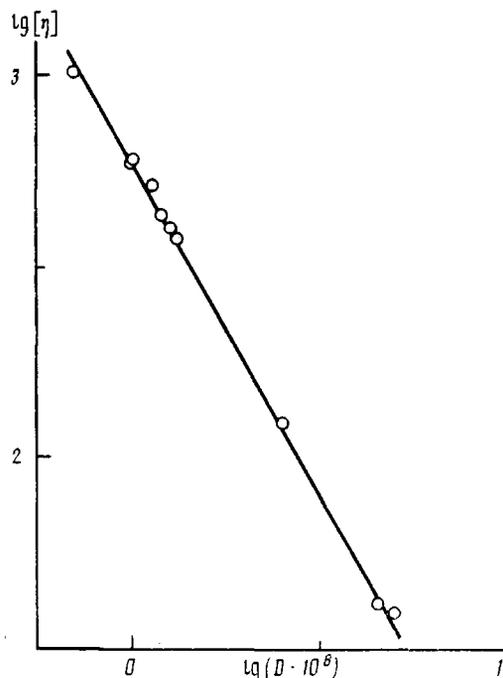


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от коэффициента поступательной диффузии D для образцов ПНИДАХ в H_2SO_4

меров [8–11]. Близость конформации молекул ПНИДАХ к палочкообразной дает основание интерпретировать гидродинамические свойства их цепей с использованием модели длинного прямолинейного цилиндра [12]. Гидродинамическое поведение последнего описывается уравнениями

$$DM = \frac{RTM_L}{3\pi\eta_0 N_A} [\ln M - \ln(M_L d) + 0,38] \quad (4)$$

$$M^2/[\eta] = \frac{45M_L^3}{2\pi N_A} [\ln M - \ln(M_L d) - 0,7], \quad (5)$$

предсказывающими линейную зависимость величин DM и $M^2/[\eta]$ от $\ln M$. Здесь d и $M_L = M/L$ — диаметр и линейная плотность стержня, R — газовая постоянная, N_A — число Авогадро.

На рис. 5 представлены зависимости DM и $M^2/[\eta]$ от $\ln M$, по линейным участкам которых были рассчитаны ММ единицы длины молекулы M_L и ее гидродинамический диаметр d . Из вискозиметрических данных

Гидродинамические характеристики молекул ПНИДАХ в 96%-ной H_2SO_4

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$D \cdot 10^6$, см ² /с	$MD\eta \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta n}{\Delta c}$
1	10,2	0,69	63,2	0,35
2	6,3	0,97	36,9	0,36
3	6,4	1,00	31,2	0,37
4	4,4	1,20	27,1	0,35
5	5,4	1,14	26,5	0,33
6	4,1	1,25	26,5	0,33
7	3,8	1,30	25,4	0,36
8	1,25	2,50	10,9	0,33
9	0,42	4,60	5,3	0,32
10	0,40	4,90	4,5	0,35

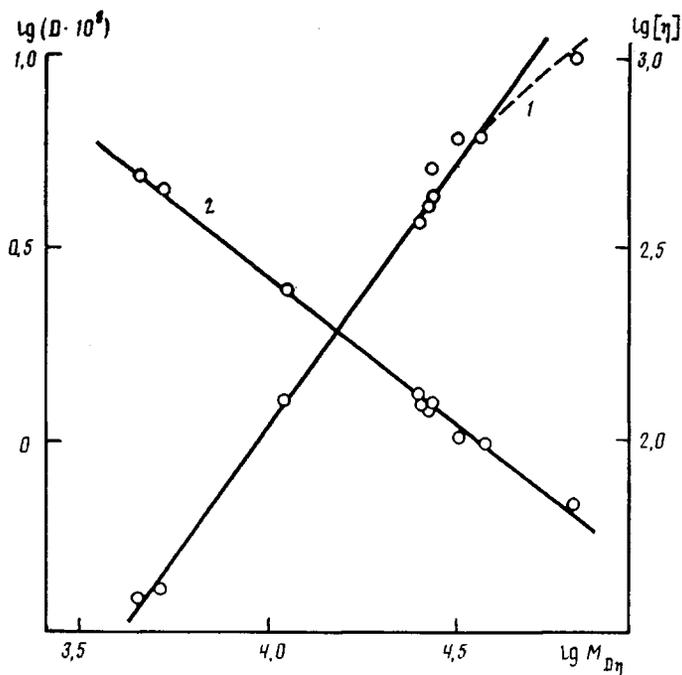


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ (1) и коэффициента диффузии D (2) от $M_{D\eta}$ при $A_0 = 3,7 \cdot 10^{-10}$ эрг/град·моль^{1/2}

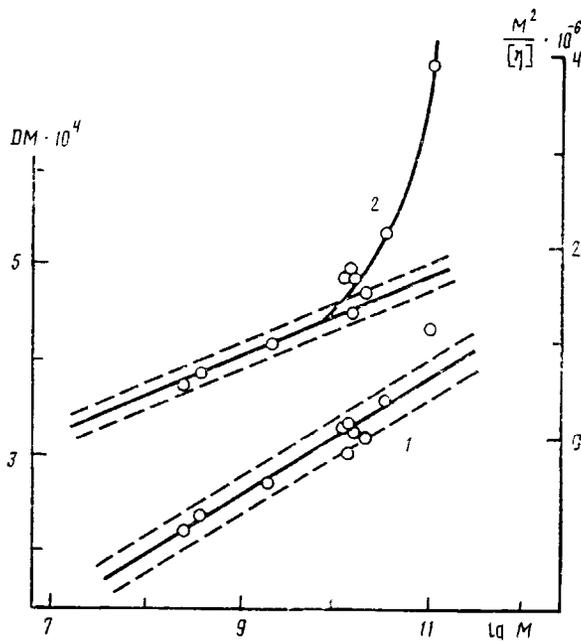


Рис. 5. Зависимость DM (1) и $M^2/[\eta]$ (2) от $\lg M$ для образцов ПНИДАХ в H_2SO_4

$M_L = 34 \cdot 10^8$ см⁻¹, $d = (17 \pm 4) \cdot 10^{-8}$ см, из поступательного трения $M_L = 28 \cdot 10^8$ см⁻¹, $d = (7 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ см. Полученные значения $M_L = (28-34) \cdot 10^8$ см⁻¹ хорошо коррелируют с расчетным по структурной формуле значением $M_L = \frac{M_0}{\lambda} = \frac{870}{25 \cdot 10^{-8}} = 35 \cdot 10^8$ см⁻¹. Обращает на себя внимание

значительный линейный участок на зависимостях рис. 5, что свидетельствует о сохранении конформации прямого жесткого стержня вплоть до $M \approx 3 \cdot 10^4$. Из этого рисунка также следует, что для вискозиметрических

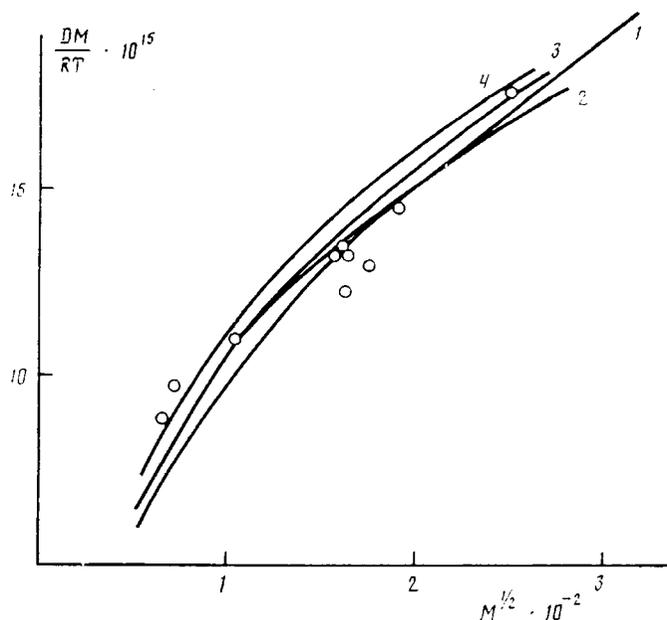


Рис. 6. Зависимость DM/RT от $M^{1/2}$ для образцов ПНИДАХ в H_2SO_4 : 1–4 – теоретические зависимости для модели червеобразного сфероцилиндра [13, 14] при вариации конформационных параметров. Значения $A \cdot 10^8$ см: 1 – 700, 2, 4 – 2000, 3 – 1000; значения $d \cdot 10^{+8}$ см: 1 – 25, 2, 3 – 20, 4 – 15

данных отклонение экспериментальных точек вверх от линейной зависимости (проявление гибкости цепи) более значительно и наблюдается в области меньших значений M , чем для диффузионных данных. Последнее отражает большую чувствительность коэффициента вращательного трения, чем поступательного к сворачиванию цепи. Контурная длина полимерной цепи L^* , соответствующая молекулярной массе $M \sim 3 \cdot 10^4$, при которой начинается отклонение точек от линейной зависимости рис. 5 (отклонение от стержнеобразной конформации), может служить минимальной оценкой длины сегмента Куна $A > L^* = \frac{M}{M_L}$. Используя полу-

ченное значение $M_L \approx 30 \cdot 10^8$ см $^{-1}$ и $M \approx 3 \cdot 10^4$, имеем первичную оценку $A > L^* = \frac{M}{M_L} = 1000 \cdot 10^{-8}$ см.

Количественно равновесную жесткость молекулярной цепи ПНИДАХ определяли с использованием теорий поступательного трения [13, 14], которые учитывают эффекты внутримолекулярного взаимодействия и частичной протекаемости молекул и моделируют цепь червеобразным сфероцилиндром. На рис. 6 представлена экспериментальная зависимость DM/RT от $M^{1/2}$ для образцов ПНИДАХ. Вариация теоретических кривых 1–4 на рис. 6 при различных значениях A и d показывает, что для жесткого червеобразного полимера зависимость $DM/RT = f(M^{1/2})$ от величины A весьма незначительная. Принимая во внимание возможную неопределенность параметра A_0 в исследованной области L/A , полученные значения $A = (1300 \pm 300)$ и $d = (20 \pm 5)$ А следует признать оценочными. Таким образом, использование модели червеобразного сфероцилиндра при интерпретации гидродинамических данных практически не изменило результат, полученный с применением модели прямолинейного сфероцилиндра.

Молекулярную структуру ПНИДАХ можно представить в виде жесткой линейной последовательности симметричных шестичленных циклов с плоской конфигурацией и параллельностью осей внутримолекулярного вращения. Тогда цепь ПНИДАХ имеет конформацию коленчатого вала

[15] с идеально-ориентационным порядком в направлении роста цепи (направление x) и со статистически беспорядочным распределением свободных отрезков b в перпендикулярном направлении (плоскость yz). При этом геометрические размеры цепи в направлении роста цепи увеличиваются пропорционально степени полимеризации M/M_0 , как для палочкообразной структуры, тогда как в поперечном направлении — пропорционально $\sqrt{M/M_0}$. Так, среднее расстояние \bar{H} между наиболее удаленными отрезками b в плоскости yz оказывается равным [15, 16]

$$\bar{H} = 1,4(\bar{h}^2)^{1/2} = 1,4b\sqrt{N} \quad (6)$$

Здесь $N = 2M/M_0$ — число отрезков b в цепи (в каждом мономерном звене содержится две связи C—N), b — проекция связи N=C на плоскость yz .

Геометрический расчет поперечника \bar{H} по формуле (6) для имеющегося интервала M дает $\bar{H} = 6 \cdot 10^{-8}$ см при $M_{\text{мин}} \sim 5 \cdot 10^3$ и $\bar{H} = 22 \cdot 10^{-8}$ см при $M_{\text{макс}} \sim 6 \cdot 10^4$. С учетом геометрического размера шестичленных циклов, составляющих основную цепь, $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ см имеем полное значение поперечника цепи $d_{\text{мин}}^{\text{геом}} = 6 \cdot 10^{-8}$ см + $5 \cdot 10^{-8}$ см = $11 \cdot 10^{-8}$ см и $d_{\text{макс}}^{\text{геом}} = 27 \cdot 10^{-8}$ см.

Таким образом, в исследованном интервале $M \approx (5-60) \cdot 10^3$ с ростом M можно ожидать увеличения поперечника полимерной цепи в $\sim 2,5$ раза. Проведенный расчет справедлив лишь в предположении идеальной структуры молекул «коленчатого вала», и очевидно, возрастание поперечника может быть экспериментально установлено лишь для реальных цепей, действительно обладающих структурой «крэнкшафта».

Качественно этот факт подтверждается полученными данными на рис. 6, где низкомолекулярные экспериментальные точки соответствуют теоретическим зависимостям для червеобразного сфероцилиндра с меньшим диаметром $d \approx 15 \cdot 10^{-8}$ см, а высокомолекулярные — с большим $d \approx 25 \cdot 10^{-8}$ см (кривые 4 и 1).

Идеальный ориентационный порядок в направлении роста цепи должен соответствовать длине сегмента Куна молекул ПНИДАХ $A = \infty$. Тот факт, что гидродинамическими исследованиями получено конечное значение длины сегмента $A = (1300 \pm 300) \cdot 10^{-8}$ см, указывает на присутствие механизмов гибкости в молекулах ПНИДАХ, нарушающих структуру «коленчатого вала» и приводящих к свертыванию цепи.

В результате изложенного следует, что гидродинамическое поведение молекул ПНИДАХ в серной кислоте может быть адекватно описано с помощью модели протекаемого червеобразного сфероцилиндра с высокой равновесной жесткостью $A = (1300 \pm 300) \cdot 10^{-8}$ см, со слабой степенью свернутости и гидродинамическим диаметром цепи $d = 20 \cdot 10^{-8}$ см.

Дополнительные сведения по этому вопросу могут быть получены при изучении двойного лучепреломления в потоке, что явится предметом следующей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Погодина Н. В., Мельников А. Б., Богатова И. Н., Цветков В. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Русанов А. Л., Пономарев И. И., Маргалитадзе Ю. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 73.
2. 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.
3. Коршак В. В., Русанов А. Л., Багиров И. // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 14.
4. Русанов А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1571.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 720 с.
6. Лавренко П. Н., Окатова О. В., Хозлов К. С. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 5. С. 208.
7. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
8. 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.
9. Novakovskiy V. B., Lavrenko P. N., Tsvetkov V. N. // Europ. Polymer J. 1983. V. 19. № 9. P. 831.

10. Лаверенко П. Н., Окарова О. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 372.
11. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N., Bushin S. V., Mashoshin A. I., Cherkasov V. A., Edlinski Z., Sek D. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 4. P. 371.
12. Broersma S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. № 6. P. 1626.
13. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
14. Norisuye T., Motowoka M., Fujita H. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 320.
15. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1621.
16. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 380 с.

Научно-исследовательский институт физики
при Ленинградском государственном университете

Поступила в редакцию
24.04.90

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

N. V. Pogodina, A. B. Mel'nikov, A. L. Rusanov, S. V. Vinogradova,
I. I. Ponomarev

**HYDRODYNAMIC AND CONFORMATIONAL PROPERTIES OF RIGID
MOLECULES OF POLYNAPHTHOYLENE IMIDOQUINAZOLINE**

S u m m a r y

Translational diffusion and viscosity of 10 samples of rod-like polynaphthoylene imidoquinazoline (PNIDAQ) in the 96% sulfuric acid have been studied. The equations of the Mark-Kuhn-Hawink type were derived: $[\eta] = 2.82 \cdot 10^{-4} \cdot M^{1.40 \pm 0.05}$ and $D = 4.23 \cdot 10^{-5} \cdot M^{-0.80 \pm 0.02}$. Hydrodynamic behavior of PNIDAQ molecules in 96% H₂SO₄ was shown to be described with the aid of the model of the permeable worm-like spherocylinder having the high equilibrium rigidity $A = (1300 \pm 300) \cdot 10^{-8}$ cm and the hydrodynamic chain diameter $d = (20 \pm 5) \cdot 10^{-8}$ cm.