

УДК 541.64:532(13+72)

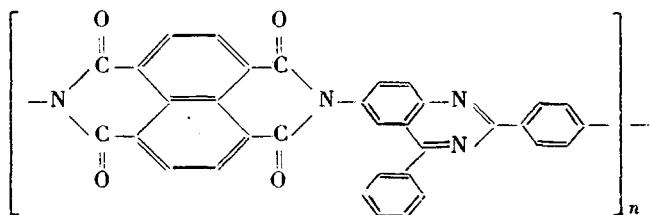
© 1992 г. А. Б. Мельников, А. Л. Рusanов, И. И. Пономарев

**ДИФФУЗИЯ И ВЯЗКОСТЬ
ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДОХИНАЗОЛИНА
В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

Исследована поступательная диффузия и вязкость образцов полинафтоиленимидохиназолина в 96%-ной серной кислоте. В интервале $M = (7-100) \cdot 10^3$ получены соотношения Марка – Куна Хаувинка $[\eta] = 1,44 \cdot 10^{-2} M^{0,88} \text{ см}^2/\text{г}$, $D = 1,1 \cdot 10^{-5} M^{-0,63} \text{ см}^2/\text{с}$. Гидродинамическое поведение молекул полимера в H_2SO_4 может быть описано с помощью модели протекаемого червеобразного сфероцилиндра с равновесной жесткостью $A = (240 \pm 40) \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и гидродинамическим диаметром цепи $d = (25 \pm 5) \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Оценена дефектность цепи полимера, которая не превышает 5–8%.

В последнее время значительное внимание уделяют исследованию молекулярных характеристик полиимидов, применяемых для получения термостойких и высокопрочных материалов [1]. К таковым относятся и полимеры на основе нафтоиленимидов, содержащих в своем составе шестичленные имидные циклы [2, 3]. В ранее опубликованных работах [4–6] показано, что способ соединения таких жестких нафтоиленимидных фрагментов существенно влияет на молекулярные характеристики нафтоиленимидов.

В настоящей работе объектом исследования служил полинафтоиленимидохиназолин (ПНИДАХ), где циклические шестичленные группы соединены непосредственно через простые связи. Структура повторяющегося звена ПНИДАХ приведена ниже.



Исследовали поступательную диффузию и вязкость ряда образцов ПНИДАХ в концентрированной серной кислоте (96%) с плотностью $\rho_0 = 1,83 \text{ г}/\text{см}^3$ и вязкостью $\eta_0 = 18,5 \text{ г}/\text{см}\cdot\text{с}$ при 298 К.

Вязкость растворов η измеряли при 294 К в вискозиметре Оствальда с временем истечения H_2SO_4 102 с. Значения характеристической вязкости $[\eta]$, полученные экстраполяцией линейных концентрационных зависимостей $\eta_{\text{уд}}/c = (\eta/\eta_0 - 1)/c$ к $c \rightarrow 0$ (рис. 1), приведены в таблице. Среднее по образцам значение константы Хаггинса $k^2 = 0,50$.

Поступательную диффузию исследовали при 298 К на поляризационном диффузометре [7] в тefлоновой кювете [8] с толщиной вкладыша 1,5 и 3,0 см при концентрации раствора $c = (0,03-0,09) \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$. Коэффициенты поступательной диффузии D рассчитывали из наклона зависимости дисперсии диффузионной границы

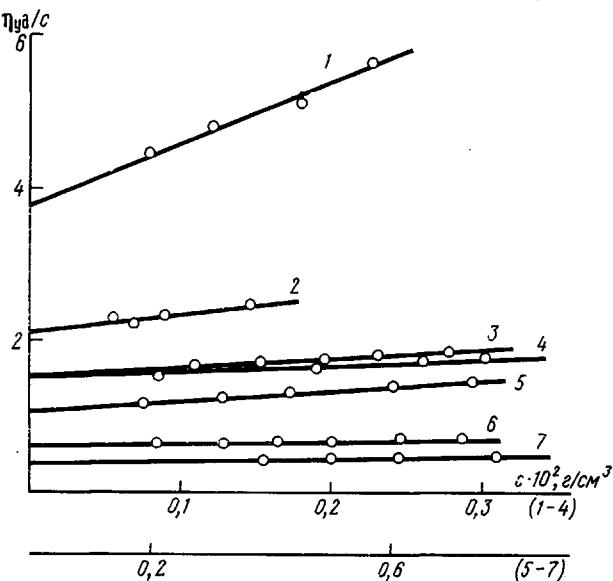


Рис. 1. Зависимость η_{sp}/c от концентрации c молекул ПНИДАХ в H_2SO_4 . Здесь и на рис. 2 номера у прямых соответствуют номерам образцов в таблице

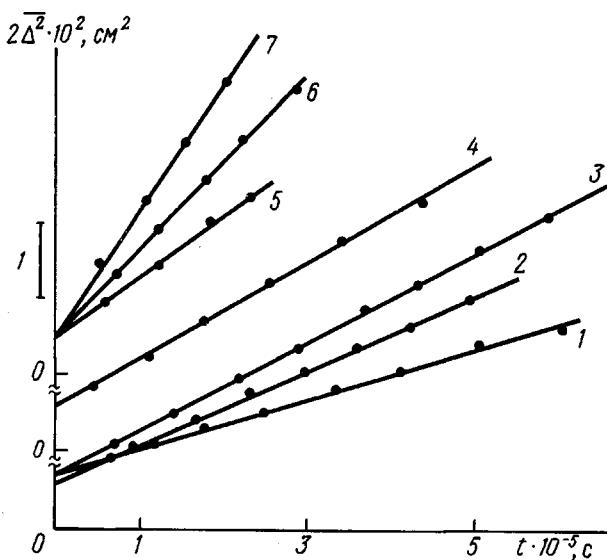


Рис. 2. Зависимость дисперсии D^2 концентрационной границы от времени диффузии t

\bar{D}^2 от времени t (рис. 2). Инкременты показателя предомления $\Delta n/\Delta c$ определяли по площади, ограниченной интерференционными кривыми, его среднее значение $\Delta n/\Delta c = 0,27 \pm 0,02$ при длине волны света $\lambda = 5460 \cdot 10^{-8}$ см. Полученные значения D и $\Delta n/\Delta c$ для образцов ПНИДАХ представлены в таблице.

На рис. 3 (прямая 1) приведена экспериментальная зависимость $\lg \{\eta\}$ от $\lg D$, которая в имеющемся интервале изменения $[\eta]$ и D сохраняется прямолинейной и может быть выражена уравнением типа Марка —

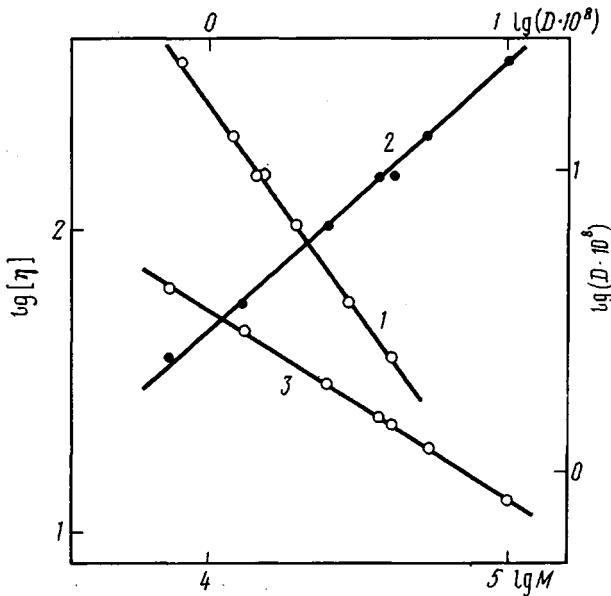


Рис. 3. Зависимости $[\eta]$ от D (1) и $M_{D\eta}$ (2), а также D от $M_{D\eta}$ (3) в логарифмическом масштабе для молекул ПНИДАХ в H_2SO_4

Куна – Хаувинка $[\eta] = KD^{-a/b}$, где показатель степени a/b для данного полимеромологического ряда равен 1,4, что указывает на высокую равновесную жесткость макромолекул исследуемого полимера.

ММ образцов определяли по уравнению

$$M_{D\eta} = \left(\frac{A_0 T}{\eta_0} \right)^{1/b} \frac{100}{[\eta] D^a} \quad (1)$$

с использованием значений гидродинамического инварианта $A_0 = 3,6 \cdot 10^{-10}$ эрг/град·моль³. Значения $M_{D\eta}$ приведены в таблице.

Зависимости $[\eta]$ ($\text{см}^3/\text{г}$) и D ($\text{см}^2/\text{с}$) от $M_{D\eta}$ в логарифмическом масштабе (рис. 3, прямые 2 и 3) линейны в диапазоне $M = (7-100) \cdot 10^3$ и могут быть описаны уравнениями Марка – Куна – Хаувинка

$$\begin{aligned} [\eta] &= 1,44 \cdot 10^{-2} M^{0,83} \\ D &= 1,1 \cdot 10^{-5} M^{-0,63} \end{aligned} \quad (2)$$

Гидродинамические характеристики образцов ПНИДАХ в 96%-ной серной кислоте при 298 К

Образец, №	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$	$\Delta n / \Delta c, \text{ см}^3/\text{г}$
1	100	3,8	0,8	0,28
2	54	2,05	1,21	0,26
3	42	1,5	1,46	0,29
4	37	1,5	1,52	0,28
5	25	1,05	1,95	0,28
6	13	0,58	2,96	0,28
7	7,5	0,38	4,1	0,24

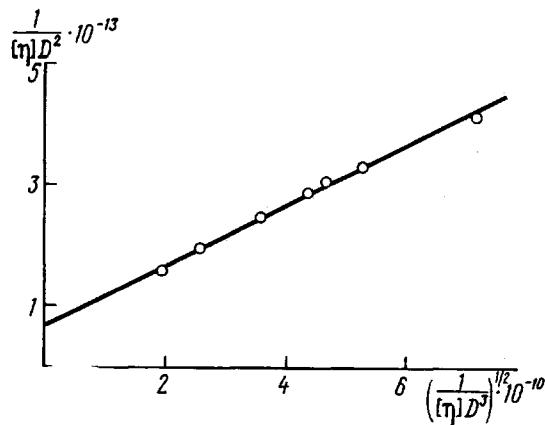


Рис. 4. Зависимость $\frac{1}{[\eta]D^2}$ от $(\frac{1}{[\eta]D^3})^{1/2}$ для молекул ПНИДАХ в H_2SO_4

Такие высокие значения показателей степени в уравнениях (2) ($a=0,88$; $b=0,63$) можно приписать протекаемости макромолекул. Поэтому при оценке равновесной жесткости молекул ПНИДАХ использовали теории гидродинамических свойств червеобразных цепей [9, 10]. Согласно этим теориям в области $L/A > 2,3$ справедливо уравнение

$$\frac{DM}{RT} = \frac{1}{P_s N_A \eta_0} \left(\frac{M_L}{A} \right)^{1/2} M^a + \frac{M_L}{3\pi N_A \eta_0} \left(\ln \frac{A}{d} - Q \right), \quad (3)$$

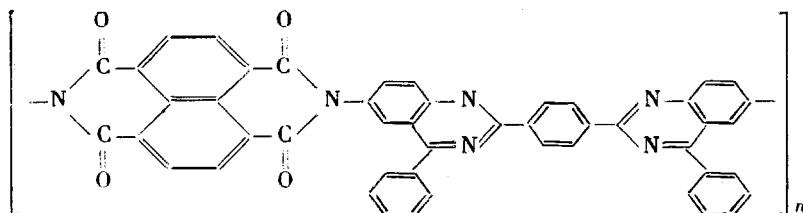
которое можно представить через непосредственно измеренные величины D и $[\eta]$ [11]

$$\begin{aligned} \frac{1}{[\eta]D^2} = & \frac{k}{10P_s} \left(\frac{M_L \eta_0}{T} \right)^{1/2} (A_0^{-3} A)^{-1/2} ([\eta]D^3)^{-1/2} + \\ & + \frac{k}{300\pi} \left(\frac{M_L \eta_0^2}{T^2} \right) A_0^{-3} [\ln(A/d) - Q]. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь k – постоянная Больцмана; A – длина сегмента Кунна; d – диаметр цепи; M_L – ММ единицы длины цепи $\left(M_L = \frac{M_0}{\xi} = \frac{544}{18,5} \cdot 10^8 \text{ см}^{-1} = 28,8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1} \right)$; $Q=1,43$ [9]; $1,056$ [10].

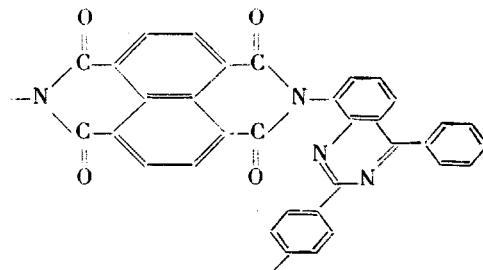
Зависимость $([\eta]D^2)^{-1}$ от $([\eta]D^3)^{-1/2}$ линейна (рис. 4). Из ее наклона, используя $A_0=3,6 \cdot 10^{-10}$, получаем значение $A=(120 \pm 20) \cdot 10^{-8} \text{ см}$, а из отсекаемого отрезка следует, что $d=(4 \pm 1) \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [10] или $(6 \pm 1) \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [11].

Полученные в настоящей работе гидродинамические и конформационные характеристики (a , b и A) находятся в некотором несоответствии с данными более ранних наших исследований стержнеобразного полинафтоиленимидохиназолина на основе 6,6'-диамино-2-(*n*-фенилен)-бис-(4-фенилхиназолина) (ПНИДАХ-1) (структура приведена ниже), для которого $a=1,4$; $b=0,8$; $A=1300 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [12].

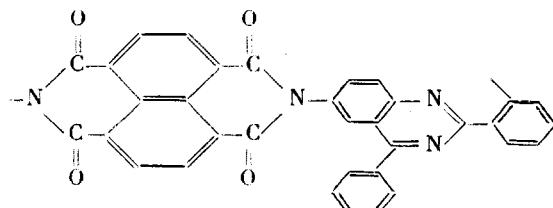


В то же время рентгеноструктурный анализ хиназолинового ядра [13] предполагает образование стержнеобразного полимера ПНИДАХ с очень высоким значением A . Заниженное экспериментальное значение A ПНИДАХ в сравнении с ожидаемой из химического строения дает основание полагать наличие в использованном для синтеза ПНИДАХ 6-амино-2-(*n*-аминофенил)хиназолина примесей его изомеров в виде 5-амино-2-(*n*-аминофенил)хиназолина (изомер А) или 6-амино-2-(*o*-аминофенил)хиназолина (изомер Б), приводящих к появлению у макромолекул образующегося полимера повышенной гибкости. Такой результат вполне вероятен, исходя из того что используемые для синтеза 6-амино-2-(*n*-аминофенил)хиназолина *n*-нитробензойная кислота и *n*-нитроанилин всегда содержат в своем составе примеси *o*-изомеров, а в процессе получения хиназолинового ядра необходимо использование AlCl_3 и высоких температур [14], которые помимо всего могут приводить к миграции NO_2 -групп из *para*-положения в *ortho*-положение и, соответственно, образованию изомеров. Кроме того, необходимо отметить, что сам 6-амино-2-(*n*-аминофенил)хиназолин крайне плохо поддается очистке, хотя по данным элементного состава и масс-спектроскопии полностью соответствует рассчитанным параметрам.

Таким образом, уменьшение равновесной жесткости молекул ПНИДАХ обусловлено в первую очередь возможностью появления в стержнеобразной структуре полимера звеньев с *ortho*-включением, соответствующих изомерам А



или изомерам Б



Известно, что единичные включения шарниров или изломов в цепи стержнеобразного полимера незначительно уменьшают равновесную жесткость такого полимера [15]. Однако введение *ortho*-включений (до 25%) в цепь *para*-ароматических полимеров [16, 17] приводит к по-

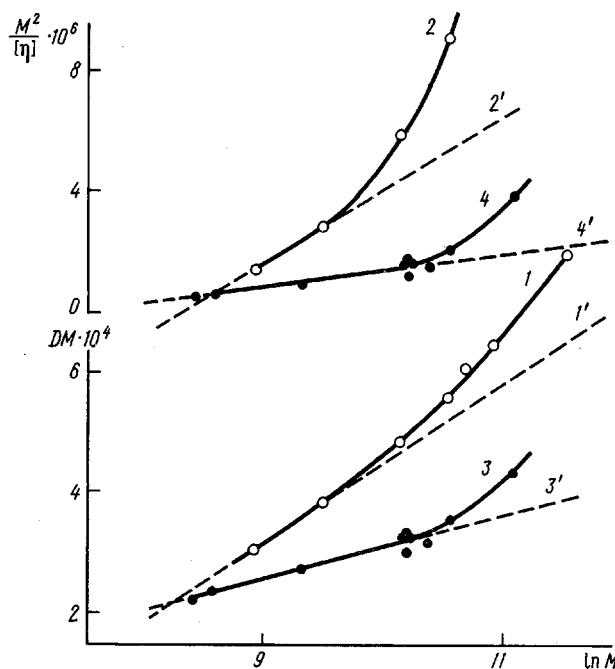


Рис. 5. Зависимости DM и $M^2/[\eta]$ от $\ln M$ для ПНИДАХ ($1, 1', 2, 2'$) и ПНИДАХ-1 ($3, 3', 4, 4'$) [12] в H_2SO_4 . $1'-4'$ – теоретические зависимости для модели длинного прямолинейного сфероцилиндра [18]

нижению равновесной жесткости макромолекулы на порядок в сравнении с *пара*-ароматическим полимером. Предположение о неединичности *ортого*-включений и их равномерном распределении по цепи макромолекулы требует пересчета ММ единицы длины такой цепи, которая равна $M_L \approx 2M_{L\text{ пара}} = 58 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$.

В то же время величину M_L можно оценить из уравнений для гидродинамического поведения модели длинного прямолинейного сфероцилиндра [18]

$$DM = \frac{RTM_L}{\eta_0 3\pi N_A} [\ln M - \ln(M_L d) + 0,38] \quad (5)$$

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

предсказывающих линейную зависимость величин DM и $M^2/[\eta]$ от $\ln M$. На рис. 5 представлены зависимости DM и $M^2/[\eta]$ от $\ln M$ для ПНИДАХ и ПНИДАХ-1. Из наклона линейных зависимостей $1'-4'$ было получено: $M_L = (28-34) \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ для ПНИДАХ-1 [12] и $M_L = (58-60) \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ для ПНИДАХ. Полученные из рис. 5 значения M_L для ПНИДАХ хорошо согласуются с рассчитанными M_L в предположении *ортого*-включений в цепи макромолекулы ПНИДАХ, что подтверждает разумность сделанной предпосылки. Подстановка значения $M_L = 58 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ в уравнение (4) приводит к значениям равновесной жесткости молекул ПНИДАХ $A = (240 \pm 40) \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и гидродинамического диаметра $d = (22 \pm 5) \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [9], $(30 \pm 7) \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [10].

Предполагая равномерность дефектов (*ортого*-включений) в линейной цепи молекул ПНИДАХ, можно оценить количество таких дефектов.

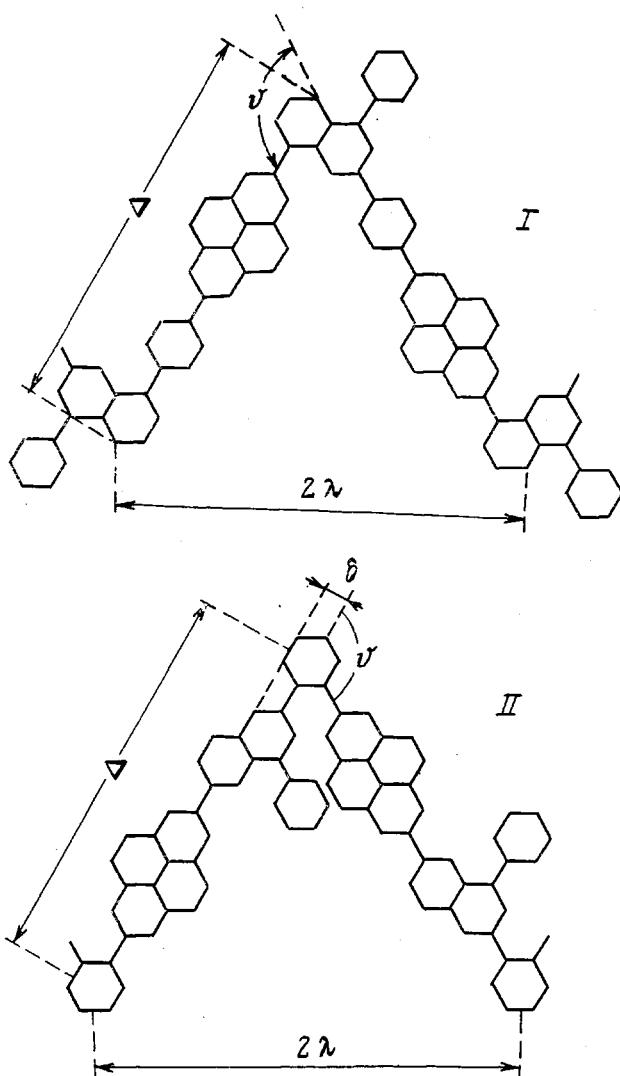


Рис. 6. Структура повторяющегося звена вытянутой молекулярной цепи ПНИДАХ, состоящей только из изомеров А (I) и изомеров В (II). λ – длина звена в направлении червеобразной цепи, моделирующей молекулу; Δ – виртуальная связь, вокруг которой возможно вращение; δ – виртуальная связь, вокруг которой вращение невозможно; $\theta = 120^\circ$

Используя принцип аддитивности гибкостей сополимеров [19, 20] для молекул ПНИДАХ, получим

$$\frac{1}{A} = Z \left(\frac{1}{A'} \right) + (1-Z) \frac{1}{A''} \quad (6)$$

Здесь $Z = \frac{m}{p+m}$, где m и p – число дефектных и соответствующих химической структуре мономерных звеньев в цепи ПНИДАХ, A – длина сегмента Куна для молекулы ПНИДАХ, имеющей дефекты; $A' = A_{\text{f},1}\sigma_1^2$ – равновесная жесткость молекулы ПНИДАХ, имеющей только дефектные звенья; $A_{\text{f},1}$ – равновесная жесткость молекулы при полной свободе вращения в цепи; σ_1 – заторможенность вращения в цепи макромолекулы. $A_{\text{f},1} = 14 \cdot 10^{-8}$ см (изомер А), $A_{\text{f},2} = 11,5 \cdot 10^{-8}$ см (изомер Б), которые

расчитывали по формуле

$$A_{f_1} = \frac{\Delta [(\delta/\Delta)^2 + (1+\cos\theta)/(1-\cos\theta)]}{\cos\theta/2 + \delta/\Delta \cdot \sin\theta/2}, \quad (7)$$

где $\Delta=21 \cdot 10^{-8}$ см для изомера А; $\delta=1,2 \cdot 10^{-8}$ см, $\Delta=19 \cdot 10^{-8}$ см для изомера Б, $\theta=120^\circ$ (рис. 6). Величину σ варьировали в интервале 1,1–1,3, характерном для ароматических полимеров [1, 19]. A'' – равновесная жесткость молекул ПНИДАХ без дефектных звеньев, близкая к значению $1300 \cdot 10^{-8}$ см, полученному для ПНИДАХ-1 [12], поскольку мономерное звено ПНИДАХ-1 отличается лишь дополнительным хиназолиновым циклом.

Таким образом, гибкость молекулы ПНИДАХ обеспечивается двумя механизмами: гибкостью дефектных мономерных звеньев, приводящих к вращению цепи под углом 120° , и конечной гибкостью стержнеобразной структуры, обусловленной в первую очередь некоторой непараллельностью осей вращения в молекуле типа «коленчатый вал» [21].

Следовательно, концентрация дефектных звеньев Z в формуле (6) равна

$$Z = \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A''} \right) / \left(\frac{1}{A_{f_1}\sigma_1^2} - \frac{1}{A''} \right) \quad (8)$$

Используя значения $A=240 \cdot 10^{-8}$ см, $A_{f_1}=(11,5-14) \cdot 10^{-8}$ см, $A''=1300 \cdot 10^{-8}$ см, при $\sigma_1=1,1$ по формуле (8) получили $Z=5-6\%$ и при $\sigma_1=1,3$ $Z=7-8\%$.

Таким образом, конформационные свойства ПНИДАХ могут быть охарактеризованы длиной сегмента Куна $A=(240 \pm 40) \cdot 10^{-8}$ см, гидродинамическим диаметром $d=(22-30) \cdot 10^{-8}$ см и дефектностью цепи $Z=5-8\%$.

Авторы благодарят И. Н. Богатову за проведение вискозиметрических измерений растворов ПНИДАХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
- Коршак В. В., Русанов А. Л., Батиров И. // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 14.
- Русанов А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1571.
- 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.
- Лавренко П. Н., Окатова О. В., Коршак В. В., Виноградова С. В., Русанов А. Л., Пономарев И. И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1209.
- Погодина Н. В., Мельников А. Б., Русанов А. Л., Пономарев И. И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 262.
- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 720 с.
- Лавренко П. Н., Окатова О. В., Хохлов К. С. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 5. С. 208.
- Hearst J. E., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
- Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 404.
- Tsvetkov V. N., Lavrenko P. N., Bushin S. V. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 3447.
- Погодина Н. В., Мельников А. Б., Русанов А. Л., Виноградова С. В., Пономарев И. И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 755.
- Линдеман С. В., Пономарев И. И., Стручков Ю. Т., Виноградова С. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 2. С. 412.
- Meerwein H., Laasch P., Mersk R., Nentwing J. // Chem. Ber. 1956. B. 89. S. 224.
- Рудковская Г. Д., Шабельс Б. М., Барановская И. А., Ульянова Н. Н., Любична С. Я., Безрукова М. А., Власов Г. П., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 133.
- Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Беляева Е. В., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1263.

17. Цветков В. Н., Анореева Л. И., Бушин С. В., Машошин А. И., Черкасов В. А., Билюбин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30, № 9. С. 1977.
18. Broersma S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32, № 6, P. 1632.
19. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 380 с.
20. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. И., Кулачихина Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23, № 12. С. 2681.
21. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18, № 7. С. 1621.

Научно-исследовательский институт физики
при Санкт-Петербургском университете

Поступила в редакцию
22.05.91

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
Российской академии наук.
Москва

A. B. Mel'nikov, A. L. Rusanov, I. I. Ponomarev

**DIFFUSION AND VISCOSITY OF POLYNAPHTHOYLENE
IMIDOQUINAZOLINE IN SULFURIC ACID**

Summary

Translational diffusion and viscosity of polynaphthoylene imidoquinazoline samples in 96% sulfuric acid has been studied. In the $M = (7\text{--}100) \cdot 10^3$ range the Mark-Kuhn-Houwink equations $[\eta] = 1.44 \cdot 10^{-2} M^{0.88} \text{ cm}^3/\text{g}$ and $D = 1.1 \cdot 10^{-5} M^{0.63} \text{ cm}^2/\text{s}$ have been derived. The hydrodynamic behavior of polymer molecules in H_2SO_4 can be described with the aid of the model of permeable worm-like spherocylinder with the equilibrium rigidity $A = (240 \pm 40) \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ and the hydrodynamic diameter of the chain $d = (25 \pm 5) \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. The defectness of the polymer chain is evaluated not exceeding 5.8%.