

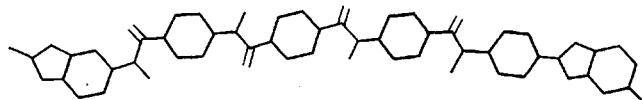
© 1992 г. Лавренко П. Н., Гармонова Т. И., Гельмонт М. М.,
Эфрос Л. С., Кралина И. М.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЖЕСТКОЦЕННОГО ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛТЕРЕФТАЛАМИДА
ПО ДАННЫМ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОТОКЕ
И ВИСКОЗИМЕТРИИ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ
СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Данные динамического двойного лучепреломления и вискозиметрии полибензимидазолтерефталамида в разбавленном растворе в 96%-ной серной кислоте использованы для определения конформационных и оптических характеристик молекул указанного полимера. С привлечением соответствующих теорий Цветкова и Ямакавы и модели червеобразного сфероцилиндра для молекул полимера получены: длина сегмента Куна $A=160$ Å, диаметр цепи $d=11$ Å и сегментная оптическая анизотропия $\alpha_1-\alpha_2=4100 \cdot 10^{-25}$ см³. Сделан вывод о весьма слабой ($\sigma=1,11$) заторможенности внутреннего вращения в макромолекулах полибензимидазолтерефталамида.

Полиамидбензимидазолы относятся к разряду полимеров с высокой термоокислительной стабильностью, которые пригодны для формирования сверхвысокопрочных материалов и интенсивно исследуются как на молекулярном, так и надмолекулярном уровнях. Выполненное методами молекулярной гидродинамики и оптики изучение свойств полиамидбензимидазола (ПАБИ), в структуре которого бензимидазольные циклы регулярно разделены по цепи парами *n*-фениленовых циклов и амидными группами, показало [1, 2], что молекулы ПАБИ в растворе характеризуются малой степенью свернутости и большой оптической анизотропией, а гибкость цепи в значительной степени (на 3/4) обусловлена «изломом» оси макромолекулы в точке расположения бензимидазольного цикла.

В настоящей работе методами ДЛП и вискозиметрии исследован полибензимидазолтерефталамид (ПБИТА) – полимер, в цепи которого бензимидазольные циклы разделены по цепи четырьмя *n*-фениленовыми циклами и амидными группами, т. е. удалены друг от друга вдвое дальше, чем в цепи ПАБИ:



Образцы ПБИТА с различной ММ получены низкотемпературной поликонденсацией [3] дихлорангидрида терефталевой кислоты с бис-(*n*-амиnobензоил)-5-амино-2-(*n*-аминофенил)бензимидазолом. ММ варьировали изменением доли загрузки первого компонента. Полученные образцы многократно промывали, отжимали и сушили до постоянной массы в вакууме при температуре до 130°.

Растворителем служила 96%-ная серная кислота (х. ч.) с вязкостью $\eta_s=0,224$ г/см·с и показателем преломления $(n_s)_D=1,433$ при 21°. Растворы готовили при комнатной температуре в течение 2–3 сут с перемешиванием.

Измерения ДЛП проводили при 21° на визуальной установке [4] с компенсатором, вносящим разность хода лучей 0,0323 λ при длине волны света $\lambda=532$ нм. Использовали тefлоновый прибор с ротором высотой 6,0 см и зазором между ротором и статором 0,055 см. Вязкость рас-

творов измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем течения растворителя 71 с в условиях пренебрежимо малой градиентной зависимости вязкости. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ рассчитывали экстраполяцией приведенной вязкости к нулевой концентрации согласно уравнению Хаггинса $\eta_{sp}/c = [\eta] + k_x[\eta]^2c$. Среднее по образцам значение $k_x = 0,52 \pm 0,02$.

В исследованной области градиента скорости потока $g = 100 - 1000 \text{ с}^{-1}$ величина двойного лучепреломления Δn в растворах ПБИТА положительна по знаку и растет пропорционально g . На рис. 1 для всех образцов представлена зависимость $\Delta n/gc\eta$ от концентрации раствора, по которым рассчитано характеристическое двулучепреломление $[\eta] = \lim_{g \rightarrow 0} \lim_{c \rightarrow 0} (\Delta n/gc\eta)$. Значения оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$ и $[\eta]$ приведены в таблице.

При измерении углов затемнения φ_m (углов ориентации оптической оси раствора относительно направления потока) достигались концентрации, когда φ_m практически не зависел от концентрации раствора. Результаты измерений φ_m в зависимости от g представлены на рис. 2. По наклонам прямых рис. 2 определены величины $\chi/g = \left(\frac{\pi}{4} - \varphi_m \right) / g$ и характеристическая ориентация ДЛП $[\chi/g] = \lim_{g \rightarrow 0} \lim_{c \rightarrow 0} (\chi/g)$, значения которой

также приведены в таблице. Характер зависимостей φ_m от g , проходящих (рис. 2) через точку 45° , свидетельствует о молекулярной дисперсности растворов ПБИТА в 96%-ной H_2SO_4 .

Значения оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$ велики, достигают нескольких сотен обычно принятых единиц (таблица), и заметно падают с уменьшением $[\eta]$, что, как известно, является характерным признаком жесткоцепных полимеров [4]. Ниже зависимость $[n]/[\eta]$ от $[\eta]$ использована для определения конформационных характеристик макромолекул.

Динамооптические и гидродинамические характеристики ПБИТА в 96%-ной серной кислоте при 21°

Образец, №	$[n] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^2/\text{г}$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^6$, $\text{см} \text{с}^2/\text{г}$	$\left[\frac{\chi}{g} \right] \cdot 10^2$	$G, \text{с}$	$M_W \cdot 10^{-5}$
4	5,0	314	$8,0 \pm 0,2$	0,53	33
1	4,4	312	7,0	0,60	29
3	4,0	320	7,2	0,76	26
5	3,8	300	6,5	0,78	24
6	3,6	314	4,0	0,55	22
7	3,4	300	4,0	0,61	21
17	3,0	320	4,3	0,82	19
9	2,9	280	2,7	0,56	18
8	2,8	300	3,6	0,77	18
10	2,0	290	2,0	0,68	16
11	1,5	260	—	—	9,3
12	1,1	235	—	—	6,9
4 *	0,90	220	—	—	5,7
13	0,56	180	—	—	3,6
14	0,28	135	—	—	1,9
15	0,18	98	—	—	1,2
16	0,09	62	—	—	0,6

* Образец 4, деструктированный в растворе в 96%-ной H_2SO_4 при 60° в течение 100 ч, перенесенный из сернокислотного раствора в воду, отмытый и высушенный.

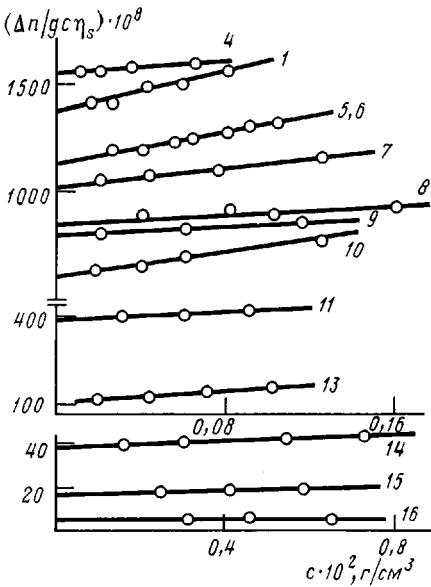


Рис. 1. Зависимость $\Delta n/gc\eta_s$ от концентрации раствора для ПБИТА в 96%-ной H_2SO_4 . Здесь и на рис. 2 номера прямых соответствуют номерам образцов в таблице

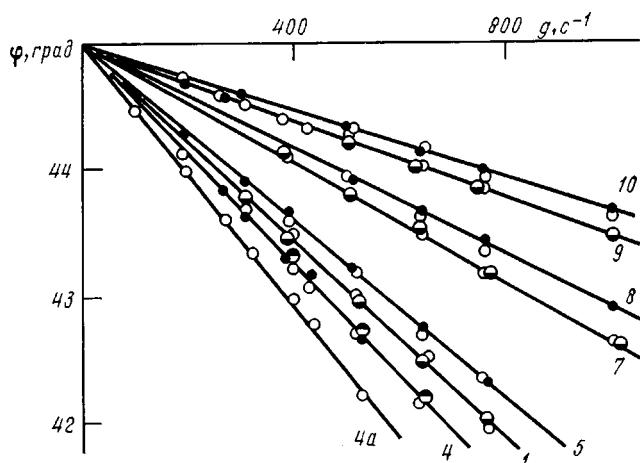


Рис. 2. Зависимость угла ориентации φ_{nr} от градиента скорости потока g в растворах ПБИТА в 96%-ной H_2SO_4 . На прямых по-разному обозначены точки, соответствующие различным концентрациям раствора: $c = -0,04$ и $0,02$ (1); $0,035$; $0,025$ и $0,012$ (4); $0,065$ (4a); $0,025$ и $0,015$ (5); $0,07$ и $0,04$ (7); $0,08$ и $0,04$ (8); $0,12$ – $0,05$ г/дл (9, 10)

как это предложено в работе [5], с применением существующих теорий ДЛП и характеристической вязкости жесткоцепных полимеров в негауссовой области длин молекул.

Теории эти связывают $[n]$ и $[\eta]$ со степенью свернутости макромолекулы L/A и относительным диаметром цепи d/A (L – контурная длина молекулы, A – длина сегмента Куна, характеризующая равновесную жесткость макромолекулы). Ниже – следующее рассмотрение предполагает адекватность теорий ДЛП и вязкости, т. е. возможность одновременного описания свойств изолированных макромолекул привлекаемыми теориями

ДЛП и характеристической вязкости с одними и теми же значениями конформационных параметров. Исключая из рассмотрения L , свяжем приведенное ДЛП $\{n\}/[\eta]$ с $[\eta]$, A , d , массой M_L и оптической анизотропией β единицы длины цепи.

Уравнение Флори для характеристической вязкости $[\eta] = \Phi(LA)^{\frac{1}{2}}/M$, где Φ – коэффициент Флори, запишем в виде

$$1/[\eta] = [\Phi(L/A)^{\frac{1}{2}}]^{-1} (M_L/A^2) \quad (1)$$

Логарифмируя выражение (1), получим

$$\lg(1/[\eta]) = Z + \text{const}_1, \quad (2)$$

где

$$Z = \lg[\Phi \cdot 10^{-22} (L/A)^{\frac{1}{2}}]^{-1} \quad (3)$$

$$\text{const}_1 = \lg(M_L/A^2 \cdot 10^{22}) \quad (4)$$

Множитель 10^{22} введен для удобства вычислений.

Для описания молекулярно-массовой зависимости динамооптических свойств кинетически жестких червеобразных цепей во всей области изменения конформации от прямой палочки до гауссова клубка хорошим приближением служит выражение [6]

$$(\{n\}/[\eta])^{-1} = (\{n\}/[\eta])_{\infty}^{-1} [1 + (L/A)^{-1}], \quad (5)$$

где $(\{n\}/[\eta])_{\infty}$ – оптический коэффициент сдвига в гауссовой области, $L/A \rightarrow \infty$. Отсюда следует

$$(\{n\}/[\eta])_{\infty}/(\{n\}/[\eta]) = 1 + (A/L) \quad (6)$$

Величина $(\{n\}/[\eta])_{\infty}$ определяется оптической анизотропией сегмента молекулы βA

$$(\{n\}/[\eta])_{\infty} = B\beta A, \quad (7)$$

где B – оптический коэффициент, равный $B = (4\pi/45kT)(n_s^2 + 2)^2/n_s$, k и T имеют обычные значения.

Используя уравнение (1), выразим A через $[\eta]$: $A = \{([\eta]M_L)/\Phi(L/A)^{\frac{1}{2}}\}^{\frac{1}{2}}$ и подставим A в уравнение (7)

$$(\{n\}/[\eta])_{\infty} = B\beta M_L^{\frac{1}{2}} \{([\eta]/\Phi(L/A)^{\frac{1}{2}})\}^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

С помощью выражения (8) преобразуем формулу (6)

$$\{[\eta]^{\frac{1}{2}}/(\{n\}/[\eta])\} \cdot 10^{-8} = I \cdot \text{const}_2, \quad (9)$$

где

$$I = [1 + (A/L)] [\Phi \cdot 10^{-22} (L/A)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$\text{const}_2 = 10^3/(B\beta M_L^{\frac{1}{2}}) \quad (11)$$

Параметры Z и I выражениями (3) и (10) связаны с L/A и Φ . Поскольку Φ является функцией L/A и d/A , то Z и I также являются функциями этих аргументов, могут быть связаны между собой $I = [1 + (A/L)] \cdot 10^{-Z/2}$ и рассчитаны теоретически. Такой расчет I в зависимости от Z выполнен в работе [5] и проиллюстрирован кривыми на рис. 3.

Кроме того, параметр I связан постоянным множителем с экспериментальной величиной $\{n\}/[\eta]$ (уравнение (9)), а параметр Z – слагаемым с $[\eta]$ (уравнение (2)). Это позволяет выполнить совместный анализ динамооптических и вискозиметрических данных и сопоставить их с результатами теории. На рис. 3 точками представлена экспериментальная зависимость $[\eta]^{\frac{1}{2}}/(\{n\}/[\eta]) \cdot 10^{-8}$ от $\lg(1/[\eta])$ в тех же координатах, что и теоретическая зависимость I от Z . Точки и теоретические кривые мож-

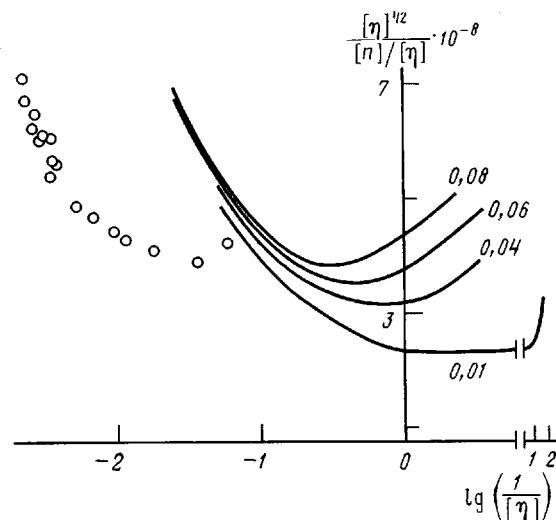


Рис. 3. Зависимость $[\eta]^{1/2}/([n]/[\eta])$ от $\lg(1/\eta)$ для ПБИТА в 96%-ной H_2SO_4 (точки). Кривые – теоретические зависимости (в тех же координатах) параметра I от Z по данным работы [5] для червеобразных цепей при d/A от 0,08 до 0,01. Совмещение точек и кривых достигается смещением кривых влево на величину 1,12 и увеличением ординат кривых в 1,11 раз

но совместить подбором соответствующих постоянных $const_1$ и $const_2$ в выражениях (2) и (9).

Для ПБИТА экспериментальная зависимость $[\eta]^{1/2}/([n]/[\eta])$ от $\lg(1/\eta)$ по форме наилучшим образом согласуется с кривыми $I(Z)$ при $d/A=0,06-0,08$, а совпадение их достигается, если сместить семейство кривых влево на величину 1,12 и немного приподнять их, умножив ординаты кривых на 1,11. Следовательно, для ПБИТА в 96%-ной H_2SO_4 , $const_1=-1,12$ и $const_2=1,11$. Подставляя в уравнения (4) и (11) эти значения подборочных коэффициентов, а также следующее из химической структуры ПБИТА $M_L=19,56 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ и $B=7,9 \cdot 10^{13}$, получим $A_{\text{длп}}=160 \pm 20 \text{ \AA}$, $\beta=26 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, оптическую анизотропию сегмента $\beta A=(4100 \pm 300) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и предельное значение $([n]/[\eta])_\infty=B\beta A=(325 \pm 25) \cdot 10^{-10} \text{ см} \cdot \text{с}^2/\text{г}$. Число мономерных звеньев в сегменте Куна получается равным $s=A/\lambda=5,3 \pm 0,4$ (λ – длина проекции мономерного звена на направление вытянутой цепи).

Обсуждение полученного значения параметра жесткости $s=5,3$ предполагает выполнение анализа механизмов гибкостей, приводящих к наблюдаемой степени свернутости макромолекулы. Для ПБИТА основное значение имеют [7, 8] два структурных (неравенство валентных углов β и α при атомах азота и углерода амидной группы и наличие гетероцикла в цепи) и деформационный (отклонение от компланарности связей амидной группы) механизмы гибкости.

Неравенство валентных углов проявляется в том, что продвижение по цепи ПБИТА на одну амидную группу сопряжено со смещением оси внутреннего вращения в перпендикулярном к ней направлении на отрезок δ и с поворотом оси на угол $\theta=\beta-\alpha$. В соответствии с этим каждое звено цепи, включающее амидную группу и фениленовый цикл, можно заменить двумя виртуальными взаимно нормальными связями Δ и δ , из которых вращение возможно лишь вокруг первой [9]. При незаторможенном внутреннем вращении параметр жесткости s_1 , обусловленный

этим механизмом, определяется соотношением

$$s_1 = \left[\left(\frac{\delta}{\Delta} \right)^2 + \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right] / \left(\cos \frac{\theta}{2} + \frac{\delta}{\Delta} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \quad (12)$$

Возможная разность $\beta - \alpha$ лежит в пределах $6 - 12^\circ$ [10]. Подставляя в уравнение (12) $\delta/\Delta = 0,2$ [7] и $\theta = 10^\circ$, получим $s_1 = 130$.

Наличие гетероцикла в цепи приводит к повороту оси внутреннего вращения, без какого-либо ее смещения, на угол θ , который можно принять равным 39° [11]. Соответственно s_2 определим по формуле (12) при $\delta/\Delta = 0$ и $\theta = 39^\circ$: $s_2 = 8,97$.

Деформация амидной группы в процессе тепловых колебаний вызывает отклонение ее структуры от компланарной [12]. Принимая высоту потенциального барьера, поддерживающего плоскую транс-конфигурацию амидной группы, равной 41,9 кДж/моль, приедем к выводу, что связь N–Ph выходит из плоскости амидной группы на угол $\varphi = 20^\circ$ [13], изменяя свое направление в среднем на 17° . Соответствующий параметр жесткости определим по уравнению (12) при $\theta = 17^\circ$: $s_3 = 44$.

Результирующая гибкость цепи является суммой гибостей, связанных с различными механизмами [7]. Учитывая, что каждый период идентичности цепи ПБИТА содержит 4 амидные группы и 1 гетероцикл, для суммарной гибкости при свободном вращении получим $1/s_{cb} = (4/s_1) + (1/s_2) + (4/s_3)$. Подставляя найденные значения s_1 , s_2 и s_3 , получим $s_{cb} = 4,3$.

Сравним s_{cb} с экспериментальным значением параметра жесткости $s = 5,3$. Они связаны соотношением $s/s_{cb} = \sigma^2$, где σ – параметр заторможенности вращения вокруг связей, соединяющих амидную группу с гетероциклом и фениленовым кольцом. Считая, что заторможенности вращения вокруг этих связей близки, из сравнения s и s_{cb} получим $\sigma = 1,11$, т. е. приедем к выводу о весьма слабой заторможенности внутреннего вращения в молекуле ПБИТА, что характерно для большинства исследованных гетероциклических полiamидов [4].

Таким образом, полученные конформационные параметры молекул ПБИТА $A = 160 \pm 20 \text{ \AA}$ и $d = 11 \pm 2 \text{ \AA}$ при $M_L = 19,56 \text{ \AA}^{-1}$ разумно коррелируют с геометрической структурой цепи. Для гомологического ряда модельных червеобразных сфероцилиндров с указанными A , d и M_L , используя значения Φ [14] и уравнение (7), рассчитали $[\eta]$ при разных M . Зависимость $[\eta]$ от M в логарифмических координатах представляется сложной S-образной кривой, которую аппроксимировали линейным выражением [15] $[\eta] = M^2 (K_1 + K_2 M^{v_2})^{-3}$. Численные коэффициенты K_1 и K_2 рассчитали, используя A , d и M_L : $K_1 = P_\infty M_L (3\pi \Phi_{\infty}^{v_2})^{-1} [\ln(A/d) - \gamma]$ и $K_2 = M_L^{v_2} \Phi_{\infty}^{-v_2} A^{-v_2}$. Здесь $P_\infty = 5,11$, $\gamma = 1,056$ [16] и $\Phi_{\infty} = 2,87 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ [17]. В исследованной области ММ получили

$$[\eta] = M^2 [(25 \pm 2) + (0,59 \pm 0,02) M^{v_2}]^{-3}$$

Считая, что выбранная модель адекватна свойствам ПБИТА, по экспериментальным значениям $[\eta]$ рассчитали ММ образцов, приведенные в таблице. Их диапазон $M_n = (0,6 - 33) \cdot 10^3$ соответствует числу сегментов L/A в модельной цепи от 0,2 до 10,5, т. е. конформациям макромолекул, промежуточным между слабо изогнутым стержнем и гауссовым клубком.

На достаточную надежность выполненной оценки молекул и конформационных параметров ПБИТА по данным ДЛП и вискозиметрии (без экспериментального определения ММ) указывают, на наш взгляд, результаты обращения ко второй, независимо определяемой в методе ДЛП экспериментальной величине – характеристической ориентации ДЛП

$[\chi/g]$. Она может быть связана с M и $[\eta]$ соотношением

$$[\chi/g] = GM[\eta]\eta_s/RT$$

Здесь G – коэффициент, численное значение которого зависит от выбранной модели. В таблице приведены рассчитанные с использованием M , $[\eta]$ и $[\chi/g]$ экспериментальные значения G . Среднее по образцам значение $\bar{G}=0,67 \pm 0,11$ совпадает с теоретической величиной G для кинетически жестких протекаемых клубков [18], что согласуется с установленной выше конформацией молекул ПБИТА в растворе. Это значение \bar{G} близко также к экспериментальным G , полученным для полимеров подобной структуры [4].

Несмотря на то что независимое определение M освобождает от изначально принятого допущения об адекватности теорий ДЛП и $[\eta]$ в применении к изучаемому полимеру и, безусловно, повышает точность количественных характеристик макромолекул, примененный выше метод обработки экспериментальных динамооптических данных в зависимости от $[\eta]$ представляется полезным, особенно в тех случаях, когда надежное определение M полимера затруднено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Новаковский В. Б., Бушин С. В., Диценко С. А., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1959.
2. Штеникова И. Н., Пекер Т. В., Гармонова Т. И., Колбина Г. Ф., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2510.
3. Гельмонт М. М., Акулин Ю. И., Стрелец Б. Х., Эфрос Л. С. // Химия гетероцикл. соед. 1983. № 7. С. 975.
4. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 228, 249, 273.
5. Гармонова Т. И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2412.
6. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1571.
7. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. Н., Куличихина Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2681.
8. Погодина Н. В., Богатова И. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1405.
9. Benoit H. // J. Polymer Sci. 1948. V. 3. № 3. P. 376.
10. Shmueli U., Traub W., Rosenheck K. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 3. P. 515.
11. 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.
12. Цветков В. Н., Котон М. М., Штеникова И. Н., Лавренко П. Н., Пекер Т. В., Окатова О. В., Новаковский В. Б., Носова Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1711.
13. Лавренко П. Н., Окатова О. В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 42.
14. Yamakawa H., Yoshizaki T. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 633.
15. Lavrenko P. N. // Polymer. 1990. V. 31. № 8. P. 1481.
16. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
17. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
18. Chaffey Ch. // J. chim. phys. 1966. V. 63. № 10. P. 1358.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
27.08.91