

УДК 541.64.535.4.546.226

ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИНАФТОИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ¹

© 1996 г. П. Н. Лавренко*, И. А. Стрелина*, В. Schulz**

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Universität Potsdam
Kantstraße 55, 14513 Teltow-Seehof, Deutschland

Поступила в редакцию 16.10.95 г.

Исследовано двойное лучепреломление в потоке в растворе поли-1,4-нафтоилен-1,3,4-оксадиазола и поли-2,6-нафтоилен-1,3,4-оксадиазола в серной кислоте. Для этих полимеров оптический коэффициент сдвига примерно вдвое превышает значение, известное для поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола и полученное в том же растворителе. На основании сопоставления гидродинамических и динамооптических характеристик сравнением с характеристиками полимеров с аналогичными структурами сделан вывод о принадлежности исследованных полимеров к классу жесткоцепных. Определен вклад, который нафталиновые циклы основной цепи вносят в оптическую анизотропию участка цепи макромолекулы.

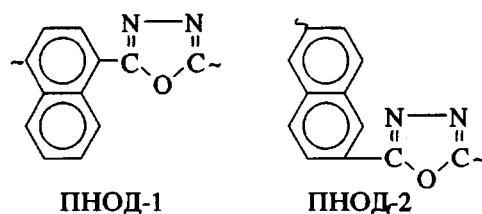
ВВЕДЕНИЕ

Регулярное включение в структуру макромолекулы нафталиновых групп приводит к заметному изменению молекулярных свойств полимера, в частности оптических. Так, замена фенильного радикала на нафталиновый в молекуле с виниловой основной цепью (полистирол – поли- β -винилнафталин) в 1,5 раза увеличивает отрицательную по знаку оптическую анизотропию, приходящуюся на мономерное звено [1]. К еще более значительному (в 5 раз) увеличению отрицательной оптической анизотропии звена цепи приводит аналогичная замена в полимерной молекуле с метакрилатной основной цепью (полифенилметакрилат – поли- β -нафтилметакрилат) [1].

Поляризуемость нафталинового цикла минимальна в направлении нормали к плоскости цикла [2, 3]. Поэтому отрицательный (по знаку) вклад в анизотропию свидетельствует о том, что плоскость нафталинового цикла ориентирована преимущественно нормально к оси макромолекулы.

В настоящей работе исследованы изменения гидродинамических и оптических свойств полимера, вызванные подобной заменой фенильного цикла на нафталиновый, но не в боковой, а в основной цепи макромолекулы. Сопоставлены поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазол (ПОД), цепь которого состоит из чередующихся фенильного и оксадиазольного циклов, с полинафтоилен-1,3,4-оксадиазолами (ПНОД), в цепях которых нафта-

линовые циклы регулярно чередуются с оксадиазольными.



Экспериментальные данные использованы для характеристики равновесной жесткости цепи и определения оптической анизотропии элементарного звена макромолекулы.

Следует отметить, что молекулярные исследования производных 1,3,4-оксадиазола затруднены ограниченной растворимостью полимеров этого класса [4, 5]. Тем не менее, Цветковым с сотр. [6, 7] были выполнены детальные исследования ПОД в 96%-ной серной кислоте в 50-кратном интервале ММ. Эти исследования показали, что ПОД является жесткоцепным полимером (сегмент Кона $A = 120 \text{ \AA}$) со слабой заторможенностью внутримолекулярного вращения. Степень свернутости макромолекулы ПОД заметно уменьшается (жесткость увеличивается) в растворе в 100%-ной серной кислоте [8].

Ценными диэлектрическими и термическими характеристиками обладают не только ПОД, но и многочисленные полигетероциклические производные 1,3,4-оксадиазола [9, 10]. Однако их молекулярные свойства практически еще не исследованы.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда и Правительства России (грант JAA 100).

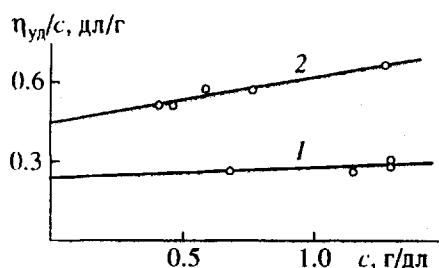


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости η_{yd}/c от концентрации c для образцов ПНОД-1 (1) и ПНОД-2 (2) в серной кислоте.

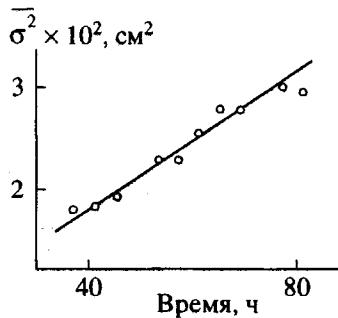


Рис. 2. Зависимость дисперсии σ^2 диффузионных кривых от времени для ПНОД-1 в растворе в 96%-ной серной кислоте при концентрации раствора $c = 0.07$ г/дл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПНОД-1 и ПНОД-2 получены поликонденсацией соответствующих арилдикарбоновых кислот с гидратом гидразина [11]. Растворы готовили в течение 2 суток при комнатной температуре с использованием магнитной мешалки. Растворителем служила 96%-ная серная кислота с вязкостью $\eta_s = 0.1826$ г/см с, плотностью 1.8285 г/мл при 26°C и показателем преломления $n_D = 1.4375$.

Вязкость раствора и поступательную диффузию макромолекул регистрировали теми же методами и с привлечением тех же приборов, что и в работе [8]. Коэффициент диффузии D рассчитывали из наклона зависимости дисперсии σ^2 распределения макромолекул по смещениям в области границы от времени $D = (1/2)\partial\sigma^2/\partial t$. Дисперсию границы определяли методом площадей и максимальных ординат. Из площади под диффузионной кривой вычисляли инкремент показателя преломления dn/dc . Для ПНОД-1 в 96%-ной серной кислоте $dn/dc = 0.23$ мл/г.

Двойное лучепреломление в потоке в растворе исследовано в динамооптиметре из тефлона с внутренним ротором. Высота ротора 6.0 см по ходу луча. Зазор между ротором и статором 0.06 см. Использовали ту же установку с визуальной регистрирующей оптической системой, что и в работе

[8]. Оптическая толщина компенсатора 0.0389λ при длине световой волны $\lambda = 546$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамические свойства

Изменение приведенной вязкости η_{yd}/c раствора с изменением его концентрации (рис. 1) было типичным для молекулярных растворов незаряженных макромолекул. Эту зависимость аппроксимировали линейным уравнением Хаггинса $\eta_{yd}/c = [\eta] + k_X[\eta]^2c$. Ниже приведены полученные значения характеристической вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса k_X , а также значения M_η , оцененные по полученному ранее для ПОД [8] соотношению $[\eta] = M^2(52 + 0.77M^{1/2})^{-3}$. Для ПНОД-1 и ПНОД-2 $[\eta] = 0.24$ и 0.45 дл/г, $k_X = 0.78$ и 0.84 , $M_\eta = 8 \times 10^3$ и 10×10^3 соответственно.

В процессе диффузии концентрационная граница раствор–растворитель в начале эксперимента была гидродинамически нестабильной, и лишь по истечении первых 30 ч наблюдения граница стабилизировалась и расплывалась обычным образом: ее дисперсия σ^2 линейно росла во времени (рис. 2). Причиной нестабильности может быть как недостаточная разница в плотностях раствора и растворителя, так и значительная неоднородность образца.

Полученный коэффициент диффузии $D = 0.47 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ был использован для оценки ММ образца ПНОД-1 по формуле $M_{D\eta} = (100/[\eta])(A_0 T/D\eta_c)^{1/3}$. Здесь T – абсолютная температура. Для гидродинамического инварианта A_0 было принято значение $A_0 = 3.6 \times 10^{-10}$ эрг/град моль^{1/3}, наиболее соответствующее молекулярным характеристикам ПОД в серной кислоте [8]. Полученное значение $M_{D\eta} = (10 \pm 3) \times 10^3$ коррелирует с определенным выше значением M_η .

Двойное лучепреломление

Угол ориентации. Образцы ПНОД в 96%-ной серной кислоте образуют истинные молекулярные растворы. Об этом свидетельствуют как линейная зависимость двойного лучепреломления Δl от градиента скорости потока g (рис. 3), так и характер зависимости угла α ориентации двуплучепреломления в потоке от g (рис. 4): последняя проходит через начало координат в точке 45°.

Линейная зависимость α от g практически оставалась одной и той же при изменении концентрации раствора. Это позволило рассчитать характеристическую ориентацию $[\chi/g] = \lim_{c \rightarrow 0} \lim_{g \rightarrow 0} \{(\pi/4 - \alpha)/g\}$. Для ПНОД-2 получили значение $[\chi/g] = 1.2 \times 10^{-5}$ рад с, которое сопоставили с $[\eta]$ и M :

$[\chi/g] = GM[\eta]\eta_s/RT$, где R – газовая постоянная, G – модельный параметр. Получили $G = 3$, что в несколько раз превышает максимальную теоретическую величину $G = 0.67$, предсказываемую для кинетически жесткого гауссова клубка [12], и отражает скорее всего неоднородность образца [7].

Отметим качественный характер последнего заключения, поскольку измерения углов ориентации были выполнены при значениях $\alpha < 1^\circ$ (рис. 4), что сопряжено со значительной погрешностью. Тем не менее такое заключение согласуется с выводом о заметной неоднородности полимера, сделанным выше при анализе диффузионных данных.

Двулучепреломление. В растворах обоих образцов ПНОД обнаружено значительное по величине и положительное по знаку двойное лучепреломление Δn в потоке. При всех использованных c и g величина Δn оказалась пропорциональной градиенту скорости потока g (рис. 3). Величина Δn для растворителя ничтожно мала. Поэтому значения Δn , измеренные в растворе ПНОД, рассматривали как избыточные значения двойного лучепреломления в потоке, характеризующие растворенный полимер.

По наклону $\Delta n/g$ прямых рис. 3 были вычислены величины $\Delta n/g\eta_s$, экстраполяция которых к нулевой концентрации позволила определить характеристическое значение ДЛП $[n] = \lim_{c \rightarrow 0} \lim_{g \rightarrow 0} (\Delta n/g\eta_s)$ и приведенное двойное лучепреломление $[n]/[\eta]$. Для ПНОД-1 и ПНОД-2 $[n]/[\eta] = 140 \times 10^{-10}$ и 180×10^{-10} см s^2/g соответственно. Полученные значения $[n]/[\eta]$ примерно вдвое превышают $[n]/[\eta]$ для ПОД [7]. В соответствии с молекулярно-массовой зависимостью оптического коэффициента сдвига, установленной ранее [7], оценили предельное значение $([n]/[\eta])_\infty = \lim_{M \rightarrow \infty} [n]/[\eta] = 230 \times 10^{-10}$ см s^2/g для ПНОД-1 и ПНОД-2.

Для кинетически жестких макромолекул оптический коэффициент сдвига определяется в основном оптической анизотропией сегмента [13]. Эта анизотропия может быть представлена как $\Delta\alpha = A\beta$, где A – длина сегмента Куна, β – оптическая анизотропия единицы длины цепи. Следовательно, высокое значение $[n]/[\eta]$ обусловлено либо большим A , либо β . Имеющихся экспериментальных данных недостаточно для количественной характеристики равновесной жесткости макромолекулы. Однако может быть выполнена следующая оценка β .

Предельное значение оптического коэффициента сдвига можно представить выражением

$$([n]/[\eta])_\infty = \text{const}(A\alpha + \Delta a_{fs}), \quad (1)$$

где s – число мономерных звеньев в сегменте Куна; $(A\alpha + \Delta a_{fs})$ – оптическая анизотропия, приходя-

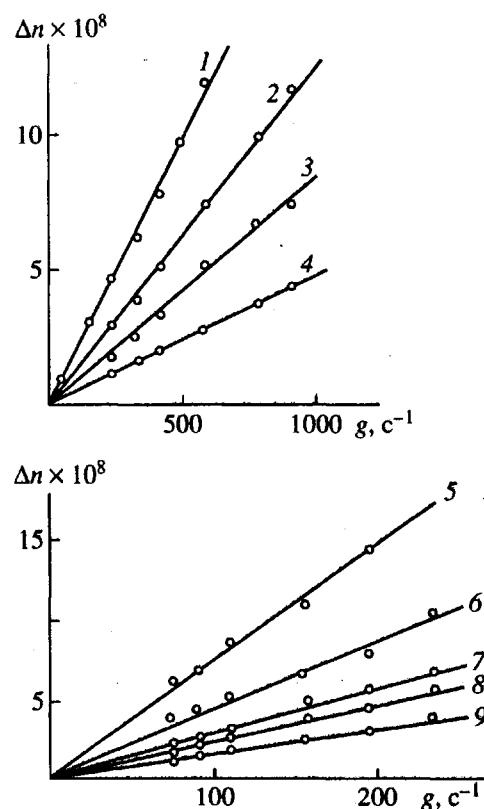


Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления Δn от градиента скорости потока g в растворе в 96%-ной серной кислоте для ПНОД-1 (1–4) и ПНОД-2 (5–9) при концентрации раствора $c = 0.21$ (1); 0.154 (2); 0.098 (3); 0.056 (4); 0.29 (5); 0.184 (6); 0.139 (7); 0.119 (8) и 0.070 г/дл (9).

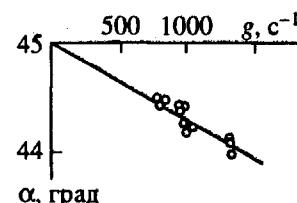


Рис. 4. Зависимость углов α ориентации двулучепреломления в потоке от градиента скорости g для ПНОД-2 в 96%-ной серной кислоте. Экспериментальные данные (точки) соответствуют концентрациям раствора от 0.29 до 0.139 г/дл.

щаяся на мономерное звено (собственная анизотропия единицы, Δa , и эффект формы, Δa_{fs}). Собственная анизотропия единицы длины цепи ПНОД складывается из анизотропии нафтилинового и оксадиазольного циклов

$$\Delta a = \Delta a_{\text{нафт}} + \Delta a_{\text{окс}} \quad (2)$$

Для ПОД, соответственно, – из анизотропий фениленового и оксадиазольного циклов:

$$\Delta a = \Delta a_{\text{фен}} + \Delta a_{\text{окс}} \quad (2a)$$

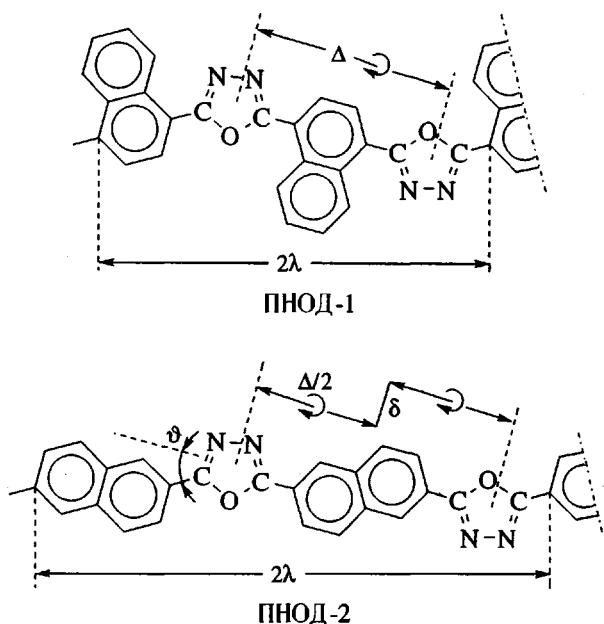


Рис. 5. Геометрическая структура повторяющегося звена ПНОД-1 и ПНОД-2 и система эквивалентных связей вращения длиной Δ , соединенных под углом $\pi - \theta$; δ – связь, вращение вокруг которой запрещено; λ – длина проекции мономерного звена на направление вытянутой цепи.

Величины $\Delta a_{\text{нафт}}$, $\Delta a_{\text{окс}}$ и $\Delta a_{\text{фен}}$ зависят, естественно, от ориентации главной оси поляризуемости цикла относительно основной оси макромолекулы.

Размеры макромолекулы

Для оценки жесткости макромолекулы рассмотрим геометрическую структуру мономерного звена ПНОД (рис. 5) и сравним ее со структурой ПОД. Молекула ПНОД может моделироваться эквивалентной цепью виртуальных связей длиной Δ . Перемещение вдоль по цепи ПНОД-2 на расстояние Δ связано с изменением направления оси внутримолекулярного вращения на угол θ и ее смещением в перпендикулярном направлении на величину δ . Проекция мономерного звена на направление цепи равна $\lambda = \Delta \cos(\theta/2)$. Величины A , s , λ , $\Delta\alpha$, β и оптической анизотропии мономерного звена Δa связаны между собой соотношениями $A = s\lambda$, $\Delta\alpha = Das$ и $\Delta a = \beta\lambda$. Параметр жесткости s может быть определен из уравнения [13]:

$$s = \sigma^2 \{ (\delta/\Delta)^2 + [(1 + \cos\theta)/(1 - \cos\theta)] \} / [\cos(\theta/2) + (\delta/\Delta) \sin(\theta/2)]^2$$

Здесь σ^2 – коэффициент, характеризующий заторможенность вращения вокруг связей, соединяющих циклы.

Анизотропия ароматических групп

Поляризуемость нафталинового и фениленового циклов известна из данных по деполяризации рассеяния света [2, 3, 14]. Принимая во внимание структуру мономерного звена, представленную выше, вклад $\Delta a_{\text{нафт}}$ нафталинового цикла в оптическую анизотропию единицы длины цепи ПНОД-1 может быть оценен значением $50 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Вклад оксадиазольного цикла $\Delta a_{\text{окс}}$ равен примерно $20 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [7]. Следовательно, полная анизотропия $\Delta a = \Delta a_{\text{нафт}} + \Delta a_{\text{окс}}$ для ПНОД-1 близка к $70 \times 10^{-25} \text{ см}^3$.

Несложно показать, что вклад нафталинового цикла в оптическую анизотропию единицы длины цепи ПНОД-2 близок к анизотропии этого цикла в направлении его длинной оси, $\Delta a_{\text{нафт}} = 100 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Следовательно, для ПНОД-2 имеем $\Delta a = \Delta a_{\text{нафт}} + \Delta a_{\text{окс}} = 120 \times 10^{-25} \text{ см}^3$.

Подобный расчет показывает, что вклад фениленового цикла в анизотропию единицы длины цепи ПОД близок к $\Delta a_{\text{фен}} = 23 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ при общей величине $\Delta a = \Delta a_{\text{фен}} + \Delta a_{\text{окс}} = 43 \times 10^{-25} \text{ см}^3$.

Эффекты формы

Инкремент показателя преломления для раствора ПНОД в серной кислоте близок к значению этой величины для ПОД ($dn/dc = 0.31 \text{ мл/г}$ [7]). Следовательно, эффект микроформы, вызванный асимметрией формы сегмента Куна, для ПНОД значителен. Его оценили с помощью уравнения [13]

$$\Delta a_{fs} = (n_k^2 - n_s^2)^2 M_0 \varepsilon_s / 4\pi N_A \rho n_s^2 \quad (3)$$

Здесь n_s и n_k – показатели преломления растворителя и полимера соответственно, M_0 – масса мономерного звена цепи, N_A – число Авогадро, ε_s – фактор формы, ρ – плотность полимера. Экспериментальная величина $[n]/[\eta]$ складывается, таким образом, из собственного двулучепреломления (обусловленного оптической анизотропией макромолекулы) и эффекта формы (уравнение (1)).

Конформационные параметры

Динамооптические свойства ПНОД-1 и ПНОД-2 в разбавленном растворе сопоставили со свойствами ПОД в том же растворителе. При этом сравнении использовали следующие параметры ПОД, полученные для раствора в 96% серной кислоте [6, 7, 13]: $([n]/[\eta])_\infty = 135 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{г}$, $s = 15.8$, $\Delta a_{fs} = 31.5 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ (расчитано по уравнению (3) при $n_s = 1.43$, $n_k = 1.74$, $M_0 = 144$, $\varepsilon_s = 0.5$ и $\rho = 1.43 \text{ г/мл}$), $\Delta a_{\text{фен}} = 23 \times 10^{-25}$ и $\Delta a_{\text{окс}} = 20 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Подставляя эти значения в уравнения

(1), (2), получаем $\text{const} = 11.4 \times 10^{13}$. Последняя величина определяется показателем преломления растворителя [13] и не зависит, следовательно, от полимера.

Поэтому уравнение (1) с указанным значением const использовали затем для оценки параметра s . Величина Δa была принята равной 70×10^{-25} и $120 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ для ПНОД-1 и ПНОД-2 соответственно, а значение Δa_{fs} , равное $22 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, было вычислено по уравнению (3) при $M_0 = 194$, $\varepsilon_s = 0.5$ и $\rho = 1.2 \text{ г/мл}$. Подставляя полученные величины в формулу (1), рассчитали значения s , A , σ и β , используя соотношения $A = s\lambda$, $\beta = \Delta a/\lambda$ и $\sigma = (s/s_f)^{1/2}$ при $s_f = 10.5$ [7]. Результаты собраны в таблице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ данных таблицы позволяет сделать ряд заключений. Во-первых, замена фениленового цикла на нафтилиновый в основной цепи макромолекулы (при переходе от ПОД к ПНОД) приводит к значительному увеличению оптического коэффициента сдвига. Во-вторых, при включении в цепь нафтилинового цикла в положении 2,6 оптическая анизотропия единицы длины цепи возрастает сильнее (от $\beta \times 10^{17} = 6$ до 12), чем при его включении в положении 1,4 (от 6 до 9). В-третьих, значения A и s для молекулы ПНОД-1 заметно выше, чем для ПОД. Это значит, что включение массивного нафтилинового цикла в основную цепь макромолекулы заметно повышает заторможенность внутримолекулярных вращений в цепи (изменение σ от 1.2 до 1.4). Эффект этот может быть ослаблен одновременным удалением оксациазольных циклов друг от друга (удлинением виртуальных связей вращения Δ между точками излома в модельной цепи ПНОД-2). Наконец, равновесная жесткость цепи ПНОД не отличается существенным образом от жесткости цепи ПОД. Последнее заключение оправдывает прием, использованный выше для оценки величины $([n]/[\eta])_\infty$ для ПНОД.

Большой и положительный (по знаку) вклад нафтилинового цикла в оптическую анизотропию единицы цепи ПНОД указывает на преимущественную ориентацию плоскости нафтилинового цикла в направлении оси макромолекулы. С одной стороны, это заключение согласуется с химической структурой мономерного звена. С другой стороны, оно подтверждает вытянутую конформацию изолированной макромолекулы. Действительно, спиральная закрученность скелета макромолекулы привела бы к уменьшению угла между нормалью к кольцу и осью макромолекулы, и, следовательно, к уменьшению продольной (по отношению к оси макромолекулы) составляющей поляризумости мономерного звена. Именно такой спиральной закрученностью макромолекулы бы-

ла объяснена в свое время отрицательная оптическая анизотропия единицы цепи полиаценафтилена, в которой нафтилиновый цикл прикреплен к основной цепи двумя валентными связями [15].

Авторы выражают благодарность О.В. Окатовой за предоставление диффузионных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цветков В.Н. // Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б. М.: Мир, 1966.
- Stuart H.A. // Die Physik der Hochpolymeren. Berlin: Springer, 1953.
- Вукс М.Ф. // Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: ЛГУ, 1977.
- Abshirea C.J., Marvel C.S. // Makromol. Chem. 1961. B. 45/46. S. 388.
- Leibnitz E., Baum E., Reinisch G., Vinogradova S.V., Tur D.R., Korschak V.V. // Faserforsch. und Textiltechn. 1976. B. 27. № 10. S. 507.
- Цветков В.Н., Новаковский В.Б., Михайлова Н.А., Волохина А.В., Раскина А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 133.
- Цветков В.Н., Михайлова Н.А., Новаковский, Волохина А.В., Раскина А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1028.
- Лавренко П.Н., Окатова О.В., Гармонова Т.И., Черкасов В.А., Лейбниц Е., Шульц Б. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 123.
- Saegusa Y., Sekiba K., Nakamura S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 13. P. 3647.
- Mercer F.W., McKenzie M.T. // High Perform. Polym. 1993. V. 5. № 1. P. 97.
- Janietz S., Schulz B. // 35 IUPAC Intern Symp. on Macromolecules. Book of Abstrs. Akron, USA, 1994. P. 1111.
- Chaffey C.E. // J. chim. phys. 1966. V. 63. № 10. P. 1358.
- Цветков В.Н. // Жесткоцепные полимерные молекулы. М.: Наука, 1986.
- Canselier J.-P., Clement C. // J. chim. phys. 1978. V. 75. № 9. P. 880.
- Цветков В.Н., Витовская М.Г., Лавренко П.Н., Захарова Э.Н., Гавриленко И.Ф., Стефановская Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2532.

Dynamo-optical Properties of Poly(naphthoylene) Derivatives of 1,3,4-Oxadiazole in Sulfuric Acid

P. N. Lavrenko*, I. A. Strelina*, and B. Schulz**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Universität Potsdam, Kantstraße 55, 14513 Teltow-Seehof, Deutschland

Abstract—The flow birefringence properties of the solutions of poly(1,4-naphthoylene-1,3,4-oxadiazole) and poly(3,3'-naphthoylene-1,3,4-oxadiazole) in sulfuric acid were investigated. The value of the optical shear coefficient of both polymers is approximately two times that known for poly(*n*-phenylene-1,3,4-oxadiazole) in the same solvent. A comparative analysis of the hydrodynamic and dynamooptical characteristics of the samples and the data for other polymers with similar structures showed that the poly(naphthoylene) derivatives studied belong to the class of rigid-chain polymers. A contribution of the naphthalene fragments of the backbone to the optical anisotropy of the macromolecular chain segment was determined.