

УДК 541(64+24):532.72

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ КАРДОВЫХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

© 2008 г. А. И. Фоменков*, И. В. Благодатских*, Г. И. Тимофеева*,
И. А. Ронова*, Ив. И. Пономарев*, Ю. А. Волкова*, И. И. Пономарев*, А. Р. Хохлов**

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмейнова

Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 05.09.2007 г.
Принята в печать 28.02.2008 г.

Методами динамического рассеяния света, седиментации и вискозиметрии исследованы свойства разбавленных растворов кардовых полибензимидазолов на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона и 4,4'-дифенилфталидкарбоновой кислоты в растворителях различной природы. Показано, что все исследованные полимеры имеют в своем составе фракцию микрогеля. Определены коэффициенты диффузии и размер частиц для каждой фракции. Полученные экспериментально характеристики макромолекул соответствуют конформационной жесткости, вычисленной методом компьютерного моделирования.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ведутся интенсивные исследования в области развития альтернативных экологически безопасных источников энергии [1]. Одной из важнейших проблем в этой области является разработка топливного элемента на основе полимерно-электролитной мембранны, в котором происходит прямое преобразование энергии химической реакции в электричество, а в качестве топлива используют водород или метанол. Наиболее интенсивно изучаемыми материалами для изготовления мембранны являются полибензимидазолы (ПБИ) различного строения [2]. Известно, что многие свойства полимерных пленок, в частности механические свойства, протонная проводимость и другие могут зависеть от молекулярно-массовых характеристик полимера и структуры раствора, из которого получена пленка. Поэтому изучение свойств растворов ПБИ и их молекулярно-массовых характеристик является в настоящее время весьма актуальной задачей.

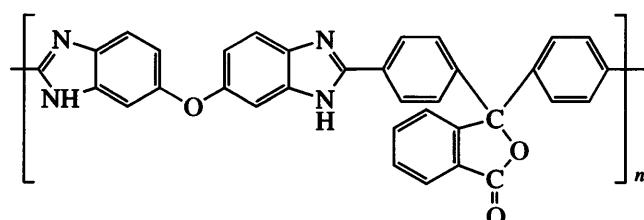
Цель настоящей работы – исследование свойств растворов ПБИ на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира (ОФТ), 3,3',4,4'-тетра-

аминодифенилсульфона (СФТ) и 4,4'-дифенилфталидкарбоновой кислоты.

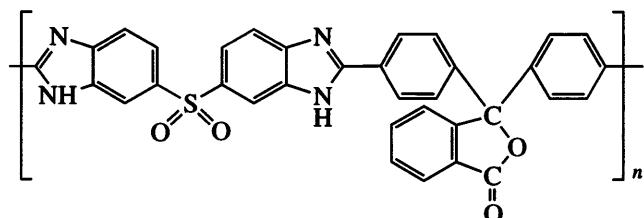
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали разбавленные растворы полимеров в N-метилпирролидоне (МП), ДМАА и водно-этанольных смесях с разным соотношением спирт : вода и концентрацией щелочей.

ОФТ формулы



и СФТ формулы



E-mail: fomenkov@polly.phys.msu.ru (Фоменков Александр Игоревич).

получали методом поликонденсации в реагенте Итона [3].

3,3',4,4'-Тетрааминодифенилоксид (Рубежанский химический комбинат) очищали перекристаллизацией из обескислороженной воды в токе аргона и сушили в вакууме (0.133 Па) при 60–70°C. Выход 65.7%, $T_{пл} = 151.0\text{--}151.5^{\circ}\text{C}$ (по лит. данным [4] $T_{пл} = 151^{\circ}\text{C}$).

3,3',4,4'-Тетрааминодифенилсульфон очищали перекристаллизацией из обескислороженной воды в токе аргона и сушили в вакууме (0.133 Па) при 60–70°C. Выход 71.5%, $T_{пл} = 174^{\circ}\text{C}$ (по лит. данным [4] $T_{пл} = 174^{\circ}\text{C}$).

4,4'-Дифенилфталиддикарбоновую кислоту (Союзглавреактив) очищали перекристаллизацией из метанола с активированным углем и сушили в вакууме (0.133 Па) при 90–100°C.

Концентрацию мономеров варьировали в интервале 10–20 мас. %. Все синтезы проводили в токе аргона. В реагент Итона добавляли фосфорный ангидрид в количестве, эквивалентном выделяющейся в результате поликонденсации воды. Температурный режим 100–145°C. В процессе синтеза измеряли значения приведенной вязкости полимера, выделенного из проб, взятых из реакционного раствора в различные временные и температурные интервалы поликонденсации. Отобранные пробы обрабатывали водой и нейтрализовали водным аммиаком до слабощелочной реакции. Выпавший полимер отфильтровывали, отмывали дистиллиированной водой до нейтральной реакции, экстрагировали метанолом и сушили в вакууме при 100°C в течение 1 ч.

Характеристическую вязкость полимеров $[\eta]$ определяли в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при 25°C. Ее значения рассчитывали из соотношения

$$\frac{\eta_{отн} - 1}{c} = [\eta] - k_h [\eta]^2 c$$

Рассеяние света измеряли на спектрометре "PhotoCor Complex", снабженном автоматическим гониометром, с псевдокроскорреляционной системой счета фотонов PhotoCor-PC2, которая характеризуется отсутствием послеимпульсов, что позволяет надежно определять размер рассеивающих частиц порядка 1 нм. Коррелятор реального времени PhotoCor-FC использовали в логариф-

мической конфигурации (интервал времен задержки 10⁻⁸–100 с). Источником света служил Не–Не-лазер Uniphase 1135P (длина волны $\lambda = 633$ нм, мощность 20 мВт). Измерения проводили в разбавленных растворах в интервале 30°–140°.

Измеряли гомодинную корреляционную функцию рассеяния $G^{(2)}(t) = \langle I(0)I(t) \rangle$. Нормализованная корреляционная функция рассеяния $g^{(2)}(t)$ связана с нормализованной корреляционной функцией электрического поля $g^{(1)}(t)$ уравнением Зигерта [5]:

$$g^{(2)}(t) = 1 + \beta |g^{(1)}(t)|^2,$$

где $g^{(2)}(t) = G^{(2)}(t)/G^{(2)}(\infty)$, $G^{(2)}(\infty)$ – экспериментально определяемая базовая линия, β – фактор когерентности. В разбавленных растворах монодисперсных частиц корреляционная функция поля связана с трансляционной диффузией следующим образом:

$$g^{(1)}(t) = \exp(-t/\tau) = \exp(-\Gamma t) = \exp(-Dq^2 t)$$

$$D = \lim_{q \rightarrow 0} (\Gamma/q^2)$$

Здесь τ – время затухания корреляции флуктуаций электрического поля, $\Gamma = 1/\tau$ – скорость затухания, D – коэффициент диффузии, $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ – волновой вектор, θ – угол рассеяния. Если в системе содержится большое количество независимых релаксационных процессов, то $g^{(1)}(t)$ будет взвешенной суммой индивидуальных вкладов

$$g^{(1)}(t) = \int_0^\infty A(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau$$

($A(\tau)$ – распределение интенсивности рассеянного света по временам релаксации флуктуаций электрического поля).

Распределение по временам релаксации находили из корреляционных функций, измеренных под каждым углом методом обратного преобразования Лапласа с помощью программы CONTIN (фирмы ALV). Для каждого максимума в спектре времен релаксации находили среднее время релаксации, эффективный коэффициент диффузии D^{ap} и эффективный гидродинамический радиус

R_h^{ap} , используя соотношения $D^{ap} = 1/q^2\tau$ и $D^{ap} = kT/6\pi\eta R_h^{ap}$, где η – сдвиговая вязкость среды, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура. Истинные значения коэффициента самодиффузии D и радиуса R_h получали экстраполяцией к $q = 0$ и $c = 0$.

Коэффициенты седиментации при различных концентрациях S_c и диффузии D_c рассчитывали из седиментационных данных, полученных на аналитической ультрацентрифуге МОМ 3180 (Венгрия) при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, используя оптику Филпота–Свенсона. Угол наклона фазовой пластинки (угол Филпота–Свенсона) составлял 30° . Скорость вращения ротора варьировали в зависимости от задачи.

Коэффициенты диффузии D_c для четырех концентраций в диапазоне 0.1–0.5 г/дл находили по скорости размывания границы растворитель–раствор во времени. Измерения осуществляли в двухсекторной границеобразующей ячейке при скорости вращения ротора 6000 об/мин. Градиентную кривую для оценки D_c обрабатывали по отношению площади Q под градиентной кривой к максимальной ординате H в момент времени t (с) [6]:

$$D_c = (Q/H)^2 / 4\pi t$$

Коэффициент седиментации S_c в том же диапазоне концентраций определяли по скорости передвижения границы растворитель–раствор во времени. Опыты проводили в двухсекторной ячейке при скорости вращения ротора 50000 об/мин. Величину S_c рассчитывали по формуле [6]

$$S_c = (dx/dt)/\omega^2 t,$$

где x – координата максимума кривой градиента концентрации в области седиментирующей границы (см), t – время (с), $\omega = 2\pi n/60$ – угловая скорость вращения ротора, n – число оборотов ротора в минуту. Величину M_{SD} определяли по найденным значениям S_0 и D_0 , соответствующим нулевой концентрации, с использованием первой формулы Сведберга

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0(1 - v\rho_0)} \frac{RT}{}$$

Таблица 1. Конформационные параметры исследованных полимеров, полученные методом компьютерного моделирования

Полимер	l_0 , нм	A , нм	C_∞ , нм моль/г
ОФТ	2.200	2.522	0.0115
СФТ	2.256	2.100	0.00855

Здесь R – газовая постоянная, T – абсолютная температура (K), v – парциальный удельный объем полимера в растворе ($\text{см}^3/\text{г}$), ρ_0 – плотность растворителя ($\text{г}/\text{см}^3$).

Парциальный удельный объем полимеров v и плотность растворителей ρ_0 определяли пикнометрически. Калибровку пикнометра перед изменениями осуществляли по ртути.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований выбрали два образца полимеров ОФТ и СФТ, химические формулы мономерного звена которых показаны выше.

Геометрическое строение мономерных звеньев уточняли квантово-химическим методом АМ1 [7]. Были вычислены длина виртуальных связей, валентные углы и контурная длина звена l_0 . Конформационные параметры полимерных молекул – сегмент Куна A и характеристическое соотношение $C_\infty = \langle h^2 \rangle/M$, где $\langle h^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи и M – молекулярная масса, вычислены методом Монте-Карло [8]. В табл. 1 приведены конформационные параметры исследованных полимеров.

Известно, что ПБИ хорошо растворяются в МП и других амидных растворителях. В литературе имеются упоминания [9] об их растворимости в спиртовых смесях с добавлением щелочей. Проведенные нами исследования показали, что как ОФТ, так и СФТ растворимы и в смесях спиртов с водой, содержащих NaOH или KOH, при различных пропорциях растворителей и концентрациях щелочей. Более подробно растворимость и характеристическая вязкость ОФТ исследованы при объемном соотношении вода : этанол (9 : 1)–(1 : 3) и концентрации NaOH, равной 0.07–0.5 моль/л. На рис. 1 показаны значения характеристической вязкости в различных водно-этанольных смесях с концентрацией щелочей 0.5 моль/л и в МП. Величина характеристической

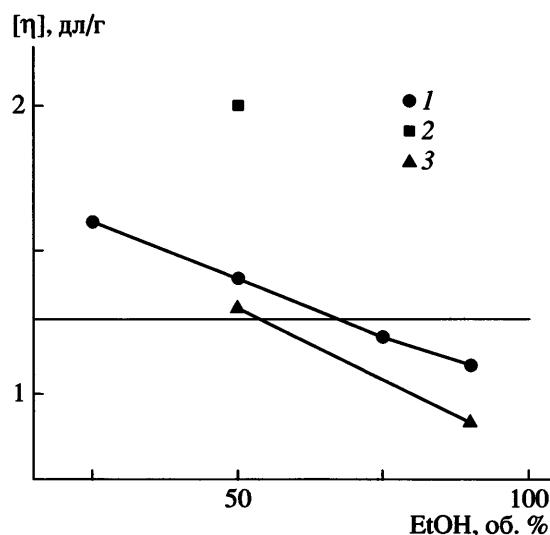


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости ОФТ от соотношения этанол : вода при концентрации NaOH 0.5 (1), 0.07 моль/л (2) и KOH 0.5 моль/л (3). Горизонтальная прямая — $[\eta]$ в МП.

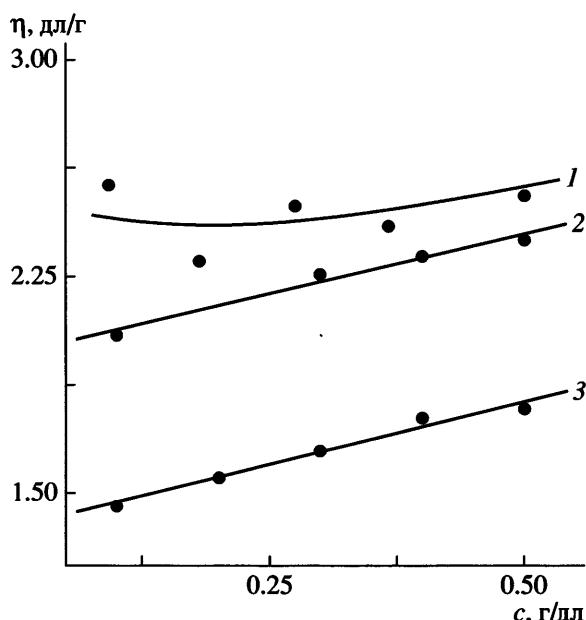


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости ОФТ от концентрации в смеси этанол : вода (50 : 50) при $[\text{NaOH}] = 0.07$ (1), 0.1 (2) и 0.5 моль/л (3).

вязкости в МП отмечена горизонтальной линией. Установлено, что при фиксированной концентрации NaOH в смеси характеристическая вязкость раствора ОФТ растет с увеличением доли воды в смеси. При уменьшении количества щелочи в водно-спиртовой смеси с заданным соотношением вода : спирт, начиная с определенной концентрации щелочи, зависимости приведенной вязкости от концентрации отклоняются от линейных. На рис. 2 видно, что в 50%-ном водном этаноле при $[\text{NaOH}] = 0.07$ моль/л появляется аномалия вязкости. Полимеры проявляют свойства полиэлектролитов в одно-спиртовых смесях, содержащих щелочи. Наиболее вероятно, что растворение ПБИ в водных спиртах в присутствии щелочей происходит благодаря депротонированию цепи полимера под действием гидроксильных анионов. Повышенная содержание воды в смеси, мы увеличиваем степень диссоциации щелочи и степень разделения зарядов цепи полимера, что влечет за собой рост размеров клубка полимера.

Методом динамического рассеяния света (ДРС) в разбавленных ($c = 0.1\text{--}0.5$ г/дл) растворах ОФТ и СФТ в разных растворителях (МП, ДМАА, щелочные водно-спиртовые смеси) обнаружено наличие двух диффузионных мод. Примеры распределения по временам релаксации флюктуаций электрического поля приведены на рис. 3.

Быстрая мода соответствует диффузионному движению малых по сравнению с λ частиц. В этом случае зависимость $1/\tau$ от q^2 представляет из себя прямую, проходящую через начало координат (рис. 4). Из этих прямых для каждого образца вычислены коэффициенты взаимодиффузии быстрой моды D^f и кажущиеся z -средние гидродинамические радиусы R_h^f . Наиболее вероятно, что быстрая мода обусловлена индивидуальными макромолекулами в растворе. Природа медленной моды пока изучена не полностью. Она может свидетельствовать либо о существовании фракции микрогеля, либо об агрегации макромолекул. В пользу предположения о наличии микрогеля свидетельствует тот факт, что распределения по временам релаксации в разных амидных растворителях и водно-спиртовых смесях весьма сходны между собой (рис. 3). Значения эффективных коэффициентов взаимодиффузии, соответствующих медленной моде

$$D^s(\theta) = \frac{1}{q^2 \tau(\theta)},$$

зависят от q^2 , что характерно для частиц, отличных по форме от жесткой сферы при условии, что их размеры R_h , $q \geq 1$. Поэтому значения D_z^s наход-

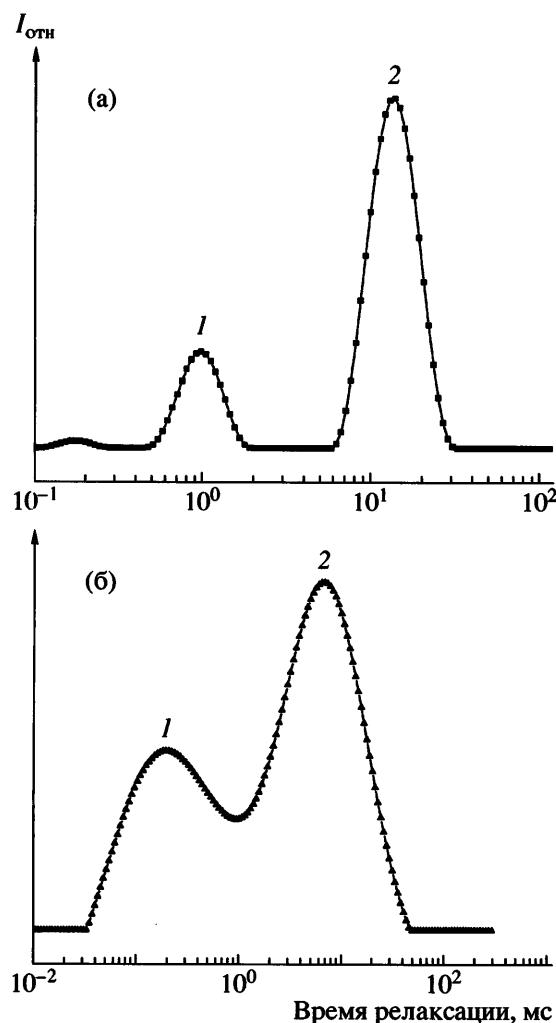


Рис. 3. Пример распределения по временам релаксации флуктуаций электрического поля для образца ОФТ. а – Вода : этанол = 50 : 50 (по объему), [NaOH] = 0.5 моль/л, угол 60°, концентрация полимера 0.1 г/дл; б – МП, угол 90°, концентрация полимера 0.5 г/дл; 1 – медленная мода, 2 – быстрая мода.

дили экстраполяцией зависимости $1/\tau q^2$ от q^2 к $q = 0$.

В табл. 2 представлены результаты, полученные для растворов ОФТ и СФТ в амидных растворителях и в щелочных водно-этанольных смесях. Соотношение интенсивностей быстрой и медленной мод зависит от угла рассеяния (т.е. от q), возрастаая с увеличением угла в результате внутримолекулярной (внутричастичной) интерференции на крупных рассеивающих частицах, соизмеримых по размеру с длиной волны. Поэтому в табл. 2 приведены значения, экстраполированные к $q = 0$. Размер молекулярных частиц, со-

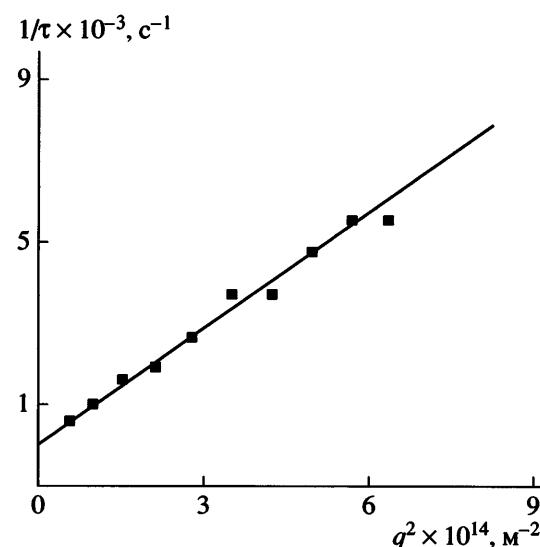


Рис. 4. Пример зависимости $1/\tau$ от q^2 для образца СФТ при концентрации 0.5 г/дл. Вода : этанол = 50 : 50 (по объему), [NaOH] = 0.5 моль/л.

ответствующих быстрой моде, в пределах экспериментальных погрешностей приблизительно постоянен во всех растворителях. Заметное увеличение клубка происходит только в системе вода–этанол (1 : 1) при [NaOH] = 0.07 моль/л, т.е. в растворителе с относительно низкой ионной силой, где методом вискозиметрии наблюдали эффект полиэлектролитного набухания. Аналогичную тенденцию к повышению R_h^* при понижении ионной силы можно заметить и для частиц, соответствующих медленной моде. Коэффициенты диффузии и размер частиц, соответствующих медленной моде, довольно существенно различались при одной и той же концентрации в разных растворителях. Это может быть связано с различной способностью фракции микрогеля (т.е. сильно разветвленных крупных макромолекул) к дополнительной агрегации между собой.

В отличие от других методов изучения разбавленных растворов полимеров метод седиментации в ультрацентрифуге обеспечивает прямую информацию о размерах и распределении частиц при условии достаточно большого различия в плотности и показателях преломления полимера и растворителя. При этом, в зависимости от задачи, используют различные методы седиментационного анализа. Для исследуемых образцов были определены коэффициенты седиментации S_c , коэффициенты диффузии D_c в МП для четырех зна-

Таблица 2. Результаты исследования полибензимидаолов методом ДРС

Полимер	Концентрация полимера в растворе*, г/дл	$D_0^f \times 10^8$, см ² /с	R_h^f , нм	$D_0^s \times 10^8$, см ² /с	R_h^s , нм	I_f/I_s
		быстрая мода	медленная мода			
Растворитель МП						
ОФТ	0.1	—	—	2.8 ± 0.3	465 ± 42	~0
	0.5	10.9 ± 0.6	12.1 ± 0.6	2.5 ± 0.5	522 ± 105	~0
СФТ	0.5	16 ± 1	8.2 ± 0.5	3.6 ± 0.4	348 ± 37	0.18 ± 0.02
Растворитель ДМАА						
СФТ	0.5	20 ± 1.2	7.3 ± 0.35	8.2 ± 0.24	178 ± 5	0.51 ± 0.05
Равнообъемные водно-спиртовые смеси с добавлением NaOH						
ОФТ	0.1 (0.07)	4.07 ± 0.21	19.6 ± 0.98	1.97 ± 0.1	406 ± 27	—
	0.1 (0.1)	6.1 ± 0.7	13.1 ± 0.14	3.9 ± 0.43	207 ± 22	—
	0.1 (0.5)	5.65 ± 0.12	14.1 ± 0.3	3.4 ± 0.5	236 ± 17	0.12 ± 0.02
	0.1 (0.5**)	8.26 ± 0.45	13.0 ± 0.7	8.8 ± 0.7	122 ± 10	0.23 ± 0.03
СФТ	0.5 (0.5)	9.7 ± 0.5	8.2 ± 0.4	1.6 ± 0.28	497 ± 64	0.89 ± 0.05

* В скобках указано содержание NaOH в моль/л.

** Содержание воды 75% по объему.

Таблица 3. Гидродинамические характеристики, полученные методом седиментационного анализа ПБИ в МП

Полимер	$S_0 \times 10^{13}$, с	$D_{0w} \times 10^8$, см ² /с	M_{SD}	v, см ³ /г	R_h , нм	Содержание оседающей фракции, %
ОФТ	1.25 ± 0.02	21 ± 3	105000 ± 3000	0.836	9.3	6.6 ± 0.5
СФТ	1.05 ± 0.04	29 ± 1	46700 ± 2600	0.785	6.8	8.3 ± 0.4

чений концентрации в диапазоне 0.5–0.1% и экстраполяцией этих значений на $c \rightarrow 0$ найдены истинные значения S_0 и D_0 (табл. 3). Оказалось, что оба полимера содержат фракцию, которая полностью осаждается при 50000г, содержание этой фракции невелико (табл. 3) и не зависит от концентрации раствора. Все остальные характеристики, приведенные в табл. 3, относятся к неосаждаемой части полимера.

Полученные данные по содержанию оседающей в ультрацентрифуге фракции, коррелируют с результатами исследования методом ДРС, т.е. с наличием в спектрах времен релаксации медленной моды. Отсутствие зависимости количества осадающейся фракции от концентрации позволяет предположить, что осадающейся фракция представляет собой микрогель, образовавшийся в результате разветвления макромолекул при синтезе. Кoeffфициенты диффузии, полученные различными методами (для быстрой моды ДРС и не осадающей в ультрацентрифуге фракции), соответ-

ствуют друг другу, учитывая полидисперсность полимера и разный характер усреднения в разных методах (средневесовое в исследованиях при помощи ультрацентрифуги и z-среднее в методе ДРС).

Размер полимерного клубка в МП, рассчитанный с использованием гидродинамического инварианта Флори из величины коэффициента диффузии $\langle h^2 \rangle_0^{0.5} = kT/5.11D_0\eta_s$, измеренного в ультрацентрифуге (числитель), сравнивали с невозмущенным размером $\langle h^2 \rangle_0 = C_\infty M_{SD}$, рассчитанным методом компьютерного моделирования (знаменатель).

Полимер	ОФТ	СФТ
$\langle h^2 \rangle_0^{0.5}$, нм	34.7/14.1	20.0/10.2

Как видно, экспериментальные размеры клубка значительно меньше, чем размеры невозмущенного гауссова клубка той же ММ, рассчитанные методом компьютерного моделирования в

соответствии с конформационной жесткостью цепи. Этот результат согласуется с предположением об образовании разветвленных макромолекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рассеяния света, вискозиметрии и скоростной седиментации исследованы растворы кардовых ПБИ в МП, ДМАА и водно-этанольных растворах щелочей. Установлены основные закономерности гидродинамического поведения растворов изучаемых полимеров в указанных выше растворителях.

Методом ДРС показано наличие двух видов рассеивающих объектов во всех типах исследованных растворов, определены коэффициенты диффузии и R_h , отвечающие каждому виду рассеивающих частиц. Бимодальность распределения подтверждена методом скоростной седиментации и показано, что значения коэффициентов диффузии, определенные двумя независимыми методами, согласуются с учетом полидисперсности исследуемых полимеров.

На основании полученных данных выдвинуто предположение об образовании разветвленных макромолекул и частиц микрогеля в процессе по-

ликонденсации ароматических тетрааминов с 4,4'-difенилфталидкарбоновой кислотой в среде реагента Итона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sopian K., Wan Daud W.R. // Renewable Energy. 2006. V. 31. № 5. P. 719.
2. Jayakady J.R.P., Chung S.H., Durantino L., Zhang H., Xiao L., Benicewicz B.C., Greenbaum S.G. // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 2. № 154. P. 242.
3. Рыбкин Ю.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2005.
4. Still J.K., Campbell T.W. Condensation Monomers. New York: Wiley, 1972. P. 632.
5. Stepanek P. // Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications / Ed. by W. Brown. Oxford: Clarendon Press, 1993. P. 177.
6. Svedberg T., Pedersen K.O. // The Ultracentrifuge. New York: Oxford Univ. Press, 1940.
7. Dewar M.J.S., Zoebisch E.F., Healy E.F., Stewart J.J. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3903.
8. Ronova I.A., Pavlova S.S.A. // High Perform. Polym. 1998. V. 10. P. 309.
9. Бюлер К. Термостойкие полимеры / Пер. с нем. под ред. Я.С. Выгодского. М.: Химия, 1984.

Molecular Mass Characteristics and Solution Behavior of Some Cardo Polybenzimidazoles

A. I. Fomenkov^a, I. V. Blagodatskikh^a, G. I. Timofeeva^a, I. A. Ronova^a,
Iv. I. Ponomarev^a, Yu. A. Volkova^a, I. I. Ponomarev^a, and A. R. Khokhlov^b

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Faculty of Physics, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia
e-mail: fomenkov@polly.phys.msu.ru

Abstract—The behavior of dilute solutions of cardo polybenzimidazoles based on 3,3'4,4'-tetraaminodiphenyl ether; 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl sulfone; and 4,4'-diphenylphthalidedicarboxylic acid in solvents of various natures has been studied by the methods of dynamic light scattering, sedimentation, and viscometry. All of the polymers have been found to contain a microgel fraction. For each fraction, the diffusion coefficient and the particle size are determined. The experimental characteristics of macromolecules correspond to the conformational rigidity calculated by a computer simulation procedure.