

УДК 539.199

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Н. ЦВЕТКОВ, Г. И. КУДРЯВЦЕВ,
Е. И. РЮМЦЕВ, В. Я. НИКОЛАЕВ, В. Д. КАЛМЫКОВА, А. В. ВОЛОХИНА

МАГНИТНОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИ-ПАРА-БЕНЗАМИДА

В растворах полимерных молекул, содержащих ароматические циклы, было обнаружено двойное лучепреломление в магнитном поле (эффект Коттон-Мутона) (м.д.л.) ⁽¹⁾. Однако при этом было показано, что для гибкоцепных полимеров величина наблюдаемого эффекта не зависит от молекулярного веса, практически совпадает с м.д.л. в растворе мономера равной концентрации и, таким образом, не характеризует конформацион-

ных свойств молекулярной цепи, отражая лишь подвижность бензольных циклов, свободно ориентирующихся в магнитном поле. Подобная ситуация имеет место в случае полимерных молекул, содержащих ароматические циклы как в боковых группах ⁽¹⁾, так и в основной цепи ⁽²⁾.

В настоящей работе сообщаются результаты исследований м.д.л. в растворах поли-пара-бензамида (ППБА) — ароматического полиамида ($-\text{CONHC}_6\text{H}_4-$), жесткость молекулярных цепей которого количественно не определена, однако есть основания полагать, что она значительно превосходит жесткость гибкоцепных полимеров ^(3, 4).

Были исследованы растворы ряда образцов ППБА, различающихся молекулярными весами. Хотя значения молекулярных весов априори не были известны, об их сравнительной величине для различных образцов можно судить по характеристическим вязкостям последних в серной кислоте, приведенным в табл. 1. В качестве

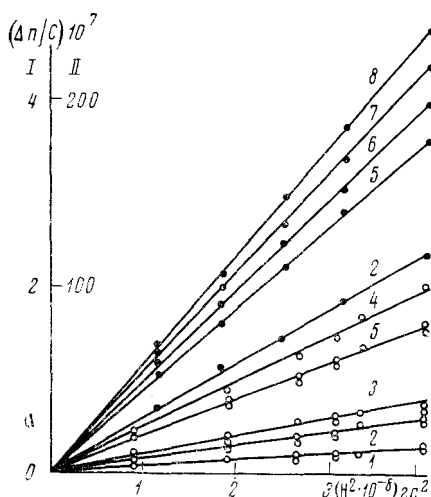


Рис. 1. Зависимость удельной величины двойного лучепреломления от квадрата напряженности магнитного поля H^2 . Темные точки (масштаб I) — растворы ППБА в серной кислоте, светлые точки (масштаб II) — в диметилацетамиде

растворителей использовались серная кислота (96%) и диметилацетамид с добавкой 3% (по весу) хлористого лития. Концентрация растворов составляла от 0,2 до 5 г/дцл. Для измерения величины двойного лучепреломления применялась визуальная оптическая схема, описанная ранее ⁽⁵⁾.

В исследуемых растворах ППБА в магнитном поле было обнаружено положительное по знаку м.д.л., избыточная (над эффектом растворителя) величина которого Δn пропорциональна концентрации раствора C и, в соответствии с законом Коттон-Мутона, возрастает пропорционально квадрату напряженности поля H . Это иллюстрирует рис. 1, где представлена зависимость $\Delta n/C$ от H^2 для растворов ППБА в диметилацетамиде и серной кислоте. По наклонам прямых рис. 1 были вычислены постоянные Коттон-Мутона $K = \Delta n / CH^2$ для всех исследованных образцов в двух указанных

выше растворителях. Значения K приведены в табл. 1. Для них характерны три особенности. Во-первых, величины K в таблице значительно больше значений K , известных для ароматических гибкоцепных полимеров (^{1, 2}). Так, для полифенилкарбоната (полимера, так же, как и ППБА, содержащего бензольные кольца в основной цепи) в CCl_4 было получено значение $K=0,04 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{гс}^{-2}$, что в 20–30 раз меньше величин K для ППБА в H_2SO_4 , в 100–500 раз меньше, чем для ППБА в диметилацетамиде и совпадает со значением K для жидкого бензола. Во-вторых, значения K для ППБА возрастают с молекулярным весом в противоположность отсутствию такой зависимости для гибкоцепного полимера. Наконец, третья особенность полученных данных состоит в том, что значения K для растворов ППБА в диметилацетамиде на порядок и более превосходят величины K для растворов ППБА в H_2SO_4 и значительно резче возрастают с молекулярным весом.

Таблица 1
Некоторые молекулярные параметры ППБА
в различных растворителях

В серной кислоте					В диметилацетамиде	
№ обр.	$[\eta]$, дЛ/г	$K \cdot 10^{15}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{гс}^{-2}$	$B \cdot 10^{29}$, см^2	$M \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^{15}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{гс}^{-2}$	$B \cdot 10^{29}$, см^2
1	0,54	—	—	—	3,5	3,7
2	0,9	0,6	2,7	9,5	7,5	3,6
3	1,0	—	—	—	10	4,1
4	1,4	—	—	—	25	8,4
5	2,5	0,9	2,3	14		
6	2,65	1,0	3,0	16		
7	2,8	1,1	3,0	17,5		
8	3,0	1,2	2,6	19		

Для интерпретации этих результатов следует привлечь основное соотношение теории эффекта Коттон-Мутона для молекул с осевой симметрией диамагнитных и оптических свойств (⁶):

$$K=2\pi N_A(n^2+2)^2(\gamma_1-\gamma_2)(\chi_1-\chi_2)/135kTnM, \quad (1)$$

здесь n — показатель преломления раствора; M — молекулярный вес исследуемого вещества; $\gamma_1-\gamma_2$ и $\chi_1-\chi_2$ — соответственно оптическая и диамагнитная анизотропия молекулы. Остальные символы имеют обычные значения.

Из (1) следует, что характер зависимости K от молекулярного веса определяется зависимостью $\gamma_1-\gamma_2$ и $\chi_1-\chi_2$ от M . Так, для жесткой молекулы с предельно высоким ориентационным порядком внутренней структуры (что для цепного полимера означает прямолинейную палочкообразную форму молекул), $\gamma_1-\gamma_2$ и $\chi_1-\chi_2$ пропорциональны M , и потому K также должно возрастать пропорционально M . Для другого предельного случая идеально гибкого цепного полимера величины $\gamma_1-\gamma_2$, $\chi_1-\chi_2$ и M в уравнении (1) относятся к одному сегменту цепи и не зависят от молекулярного веса всей молекулы, а поэтому и K не зависит от молекулярного веса полимера. Из сказанного следует, что возрастание K с увеличением молекулярного веса образцов ППБА, обнаруженное экспериментально, означает, что молекулы ППБА в растворе ведут себя как кинетически жесткие частицы, как целое, ориентирующиеся в магнитном поле (крупномасштабное движение) (³). Большая величина K указывает на значительную равновесную жесткость молекул ППБА (^{3, 2}). Для объяснения различий в значениях K , наблюдаемых для растворов ППБА в двух применявшихся растворителях, полезно привлечь данные по двойному лучепреломлению в потоке (д.л.п.) для тех же систем полимер — растворитель. Как известно, для жесткоцепных полимеров отношение характеристической величины $[n]$ д.л.п. для раствора к его характеристической вязкости $[\eta]$ равно

$$[n]/[\eta]=4\pi(n^2+2)^2(\gamma_1-\gamma_2)/45kTn, \quad (2)$$

где обозначения величин совпадают с обозначениями их в (1). Из сравнения (1) и (2) следует $K/10^{23}([n]/[\eta])=(\chi_1-\chi_2)/M$. Для идеально построенной кинетически жесткой молекулы с предельно высоким ориентацион-

ным порядком внутренней структуры (кристаллоподобная молекула со степенью порядка 100%) (⁷) $(\chi_1 - \chi_2)/M = \Delta\chi_0/M_0$, где $\Delta\chi_0$ и M_0 — магнитная анизотропия и молекулярный вес мономерного звена соответственно. Для всякой другой молекулы $(\chi_1 - \chi_2)/M < \Delta\chi_0/M_0$. Таким образом, для любого молекулярного раствора должно выполняться: $M_0 \cdot K[\eta]/10^{23}[\eta] = B \leq \Delta\chi_0$. Магнитная анизотропия $\Delta\chi_0$ мономерного звена поли-пара-бензамида не может превосходить величины $3,4 \cdot 10^{-29}$ см³, равной анизотропии бензольного кольца относительно центральной оси, лежащей в его плоскости (см. ниже). Эта же величина, очевидно, является верхним пределом и значения B . В табл. 1 приведены значения B , полученные для растворов ППБА комбинацией данных по м.д.л. и д.л.п. Величины B для растворов

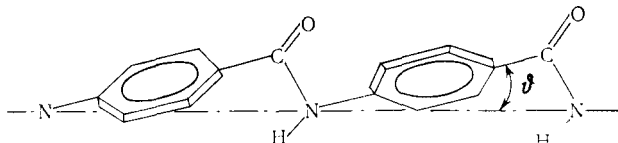


Рис. 2. Конформация молекулярной цепи ППБА

в H_2SO_4 для всех образцов лежат ниже указанного предельного значения $3,4 \cdot 10^{-29}$ см³ (хотя по порядку величины близки к нему) и не имеют тенденции к систематическому изменению с изменением молекулярного веса (разброс в значениях B находится в пределах погрешности опыта). Все это показывает, что растворы ППБА в серной кислоте в области концентраций до нескольких г/дл можно рассматривать как молекулярно дисперсные, а постоянство величины B в ряду молекулярных весов соответствует сохранению прямолинейной формы молекулы в исследуемом интервале M .

Для растворов в диметилацетамиде величины B превосходят предельные значения для молекулярного раствора и в тем большей мере, чем выше молекулярный вес образца. Этот факт несовместим со свойствами молекулярно дисперсной системы и однозначно указывает на то, что в растворах ППБА в диметилацетамиде (с добавкой 3% хлористого лития) уже при концентрациях полимера порядка 1 г/дл и ниже имеет место образование высокоупорядоченной надмолекулярной организации. Поэтому данные по м.д.л. растворов ППБА в диметилацетамиде не могут быть интерпретированы на молекулярном уровне, что, однако, вполне допустимо по отношению к растворам в H_2SO_4 .

Наиболее вероятной конформацией цепи ППБА является трансструктура (⁸), при которой плоские амидные группы, копланарные с плоскостью цепи, чередуются с фенильными циклами (рис. 2), которые могут и не лежать в плоскости цепи. При такой структуре разность магнитных поляризуемостей мономерного звена в направлении цепи и перпендикулярно к ней (магнитная анизотропия звена) равна

$$\Delta\chi_0 = (\chi_1 - \chi_2)_b (1 - 3 \sin^2 \vartheta \cdot \overline{\sin^2 \varphi}) / 2, \quad (3)$$

где $(\chi_1 - \chi_2)_b$ — магнитная анизотропия бензольного кольца относительно оси, нормальной к его плоскости; ϑ — угол между связью N—фенил—С и направлением цепи; φ — угол, образуемый плоскостью фенильного кольца с плоскостью цепи. Из известных длин связей (рис. 2), считая углы при атомах азота и углерода в цепи тетраэдрическими, можно оценить угол $\vartheta = 12^\circ$. Есть основание считать, что плоскости соседних фенильных циклов в цепи наклонны один к другому под углом, близким к $\pi/2$ и, следовательно, $\overline{\sin^2 \varphi} = 1/2$. Отсюда получаем $\Delta\chi_0 = 0,47 (\chi_1 - \chi_2)_b$.

Оптическая анизотропия $\Delta\alpha_0$ мономерного звена ППБА складывается из анизотропии, вносимой фенильным циклом и вычисляемой аналогично (3), и части, вносимой амидной группой, которую можно оценить в $6 \cdot 10^{-25}$ см³ (⁹). Таким образом, $\Delta\alpha_0 = 0,47 (\chi_1 - \chi_2)_b + 6 \cdot 10^{-25}$, где $(\chi_1 - \chi_2)_b$ — оптическая анизотропия бензольного кольца, равная $60 \cdot 10^{-25}$ см³ (¹⁰).

Сравним экспериментальные значения K для растворов ППБА в серной кислоте с экспериментальным значением K_b для жидкого бензола. Для молекулы в линейной конформации, представленной на рис. 2, согласно (1), получим:

$$K/K_b = 0,96 \Delta a_0 \cdot \Delta \chi_0 Z^2 M_b / (\gamma_1 - \gamma_2)_b \cdot (\chi_1 - \chi_2)_b \cdot M, \quad (4)$$

где Z — степень полимеризации ППБА; $M_b = 77$ — молекулярный вес бензола. Коэффициент 0,96 указывает различие в лоренцовых множителях для бензола и раствора ППБА. Подстановка в (4) значений Δa_0 и $\Delta \chi_0$, приведенных выше, с учетом того, что $Z = M/M_0$, где $M_0 = 119$ — молекулярный вес мономерного звена ППБА, приводит к соотношению

$$M = 640 \cdot K/K_b. \quad (5)$$

В реальной молекуле ППБА не исключена возможность внутреннего вращения вокруг связи N—фенил—C с сохранением жесткой плоской структуры амидных групп. При этом, однако, будет сохраняться взаимная параллельность направлений N—фенил—C по всей молекуле и, следовательно, будут сохранять силу и равенства (4) и (5).

Формула (5) позволяет определить молекулярные веса M исследованных образцов по экспериментальным значениям $K_b = 0,04 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \text{гс}^{-2}$ и K для растворов в серной кислоте. Полученные значения M приведены в табл. 1. Ввиду экспериментальных трудностей, связанных с измерениями эффекта Коттон-Мутона, погрешность в определении M используемым методом может составлять до 20%. Учитывая это, а также узость интервала молекулярных весов исследуемых полимеров, получение надежной зависимости между $[\eta]$ и M в виде стандартного соотношения Марка — Куна невозможно. Однако большие значения $[\eta]$ при столь малых M убедительно показывают, что молекулам ППБА в H_2SO_4 присуща большая равновесная жесткость, при которой форма молекулы близка к прямому стержню. Хотя определить точное значение статистического сегмента Куна A для ППБА на основании наших экспериментальных данных не представляется возможным (ввиду узости интервала M), можно указать его нижний предел. Действительно, поскольку в исследованном интервале M с увеличением M опыт не обнаруживает систематического уменьшения величины B (характеризующей отношение $(\chi_1 - \chi_2)/M$), можно утверждать, что длина цепи наиболее высокомолекулярного образца составляет не более длины сегмента Куна. Отсюда число мономерных звеньев в сегменте $S \geq 2 \cdot 10^4 / 119 = 160$ и соответственно $A \geq 1000 \text{ \AA}$. Столь высокая равновесная жесткость по порядку величины совпадает с жесткостью цепей полиалкилазоцианатов (ПАИ) (7). Последнее обстоятельство представляется вполне естественным, так как основной причиной большой жесткости молекул как ПАИ, так и ППБА является наличие амидных групп, расположенных в достаточной близости одна от другой в молекулярных цепях этих полимеров.

Авторы благодарны И. Н. Штенниковой и Э. Н. Захаровой за сообщение данных по вязкости и д.л.п.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
15 V 1975

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. Tsvetkov, E. Frisman, Acta physicochim. URSS, v. 19, 323 (1944). ² J. V. Champion, R. A. Dessen, G. H. Meeten, Polymer, v. 15, 301 (1974). ³ В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., т. А16, 944 (1974). ⁴ В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев и др., Высокомолек. соед., т. В13, 707 (1971). ⁵ В. Н. Цветков, ЖЭТФ, т. 14, 35 (1944). ⁶ P. Langevin, Le radium, v. 10, 249 (1910). ⁷ В. Н. Цветков, Усп. хим., т. 38, 1674 (1974). ⁸ M. G. Northolt, J. J. van Aartsen, J. Polym. Sci. (Letters Ed.), v. 11, 333 (1973). ⁹ И. Н. Штенникова, В. Н. Цветков и др., Высокомолек. соед., т. А16, 1086 (1974). ¹⁰ H. A. Stuart, Die Physik d. Hochpolym., B. 1, Berlin, 1952.