

УДК 541.64:539.199:532.5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЖЕСТКОСТЬ
МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИМЕТАФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА
В РАСТВОРЕ

*М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, В. Я. Николаев,
С. А. Диденко, В. Н. Цветков*

Исследованы характеристическая вязкость, поступательная диффузия и седиментация растворов фракций полиметафениленизофталамида (ПМФИФА) в DMAA+3% LiCl. Проведенный анализ экспериментальных данных приводит к заключению, что гидродинамические и конформационные свойства макромолекул ПМФИФА соответствуют модели частично протекаемого гауссова клубка. Из вязкостных и диффузионных данных вычислена равновесная жесткость цепей ПМФИФА: длина сегмента Куна $A=50 \text{ \AA}$, число мономерных звеньев в сегменте $s=8,2$, рассчитан фактор заторможенности внутреннего вращения в цепях ПМФИФА $\sigma=1,6$. Полученные значения позволяют отнести ПМФИФА к обычным гибкоцепочечным полимерам.

Высокая прочность и термостойкость ароматических полиамидов определяет их техническую ценность и применение. В то же время сведения о молекулярной структуре таких соединений весьма немногочисленны и не всегда надежны. Нами было проведено изучение характерной вязкости, поступательной диффузии и седиментации растворов фракций полиметафениленизофталамида (ПМФИФА). Растворителем являлся диметил-ацетамид с добавкой 3 г/дл хлористого лития (DMAA+3% LiCl). Экспериментальные данные были использованы для получения сведений о конформации и равновесной жесткости макромолекул ПМФИФА.

Исследовали технический образец полиметафениленизофталамида, полученный из ВНИИСВ (г. Калинин) в виде 20%-ного раствора в DMAA. Высаженный из раствора этанолом и высушенный полимер был затем расфракционирован методом дробного осаждения из 2%-ного раствора в DMAA с добавкой 5 г/дл LiCl. Осадителем служил диоксан, в котором LiCl нерастворим. Полученные фракции тщательно отмывали сначала диоксаном от остатков высококипящего DMAA, а затем дистиллированной водой от LiCl с проверкой на ионы хлора AgNO_3 . Обработанные таким образом фракции заливали диоксаном и лиофильно высушивали до постоянной массы. Первая фракция затем была расфракционирована на две фракции (I_1 и I_2).

[η] измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда. Зависимости η_{ud}/c от c не имели особенностей, среднее значение константы Хаггинса ($k'=0,35$), практически не зависящее от молекулярной массы, не отличается от величины, характерной для гибкоцепочных полимеров в хороших растворителях. Коэффициенты поступательной диффузии D определяли на интерференционно-поляризационном диффузометре [1]. Инкременты показателя преломления системы полимер – растворитель, определенные на диффузометре, для всех фракций практически одинаковы, их среднее значение равно $\partial n/\partial c = (0,22 \pm 0,02) \text{ см}^3/\text{г}$. Седиментационные измерения проводили на модернизированной аналитической ультрацентрифуге G-100 («MOM», Венгрия), снабженной поляризационно-интерферометрической оптикой [2], при скорости вращения ротора $5 \cdot 10^4 \text{ об/мин}$. Константы седиментации S_0 , соответствующие условиям бесконечного разбавления, рассчитывали по уравнению [3] $1/S = \frac{1}{S_0} (1 + \gamma [\eta] c)$ с экспериментальным значением $\gamma = 2,6$, определенным для двух высокомолекулярных фракций.

**Значения M , $[\eta]$, D и S_0 , гидродинамического параметра A_0
и инкрементов показателя преломления $\partial n/\partial c$ фракций
ПМФИФА в ДМАА+3% LiCl**

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^2$, см ² /г	$D \cdot 10^7$	S_0 , ед. сведберга	$A_0 \cdot 10^{10}$	$\partial n/\partial c$
I ₁	25,0	3,5	0,70	2,1	3,96	0,214
I	24,0	3,0	0,74	2,2	4,05	0,233
I ₂	13,6	2,14	0,90	1,5	3,64	0,220
II	9,4	1,33	1,04	1,2	3,15	0,186
III	5,4	1,07	1,65	1,1	3,95	0,227
IV	4,1	0,82	1,81	0,9	3,52	0,223
V	2,3	0,58	2,46	0,7	3,55	0,250
VI	0,80	0,19	6,1	0,6	4,18	0,205
Не фракци- онирован	14,2	1,96	0,92	1,6	3,65	0,219

Из диффузионно-седиментационных данных были рассчитаны молекулярные массы фракций M_{SD} по формуле Сведенберга $M_{SD}=RTS_0/(1-\bar{v}\rho)D$. Парциальный удельный объем \bar{v} ПМФИФА в ДМАА+3% LiCl и плотность ρ этого растворителя соответственно равны: $\bar{v}=0,722$ см³/г и $\rho=0,965$ г/см³. В таблице собраны экспериментальные значения $[\eta]$, D , S_0 и вычисленные значения M_{SD} фракций ПМФИФА.

Из рис. 1 следует, что в исследованном интервале $M=8 \cdot 10^3-2,4 \cdot 10^5$ представленные логарифмические зависимости $[\eta]$, D и S_0 линейны и могут быть описаны уравнениями: $[\eta]=8,51 \cdot 10^{-3} M^{0,88}$; $D=1,42 \cdot 10^{-4} M^{-0,62}$; $S_0=1,74 \cdot 10^{-15} M^{0,38}$.

Значение диффузионного параметра $A_0=D\eta_0([\eta] \cdot M)^{1/2}T^{-1}$ практически не зависит от молекулярной массы (таблица). Среднее значение ее $A_0=(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ эрг/град совпадает с теоретическим $A_0=kP_0^{-1}\Phi_0^{1/2}=-3,7 \cdot 10^{-10}$ эрг/град, вычисленной с использованием значений $P_0=-5,2$ моль⁻¹ и $\Phi_0=2,8 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, характерных для непротекаемых гауссовых клубков. Значение параметра $P_0^{-1}\Phi_0^{1/2}$ в уравнении Флори – Манделькерна $P_0^{-1}\Phi_0^{1/2}=2,7 \cdot 10^6$ для данного полимера оказывается несколько больше экспериментального значения ($2,5 \cdot 10^6$), полученного [1] для гибкоцепных виниловых полимеров.

Известно, что молекулярная интерпретация гидродинамических данных требует определенных модельных представлений о геометрической форме макромолекул и гидродинамическом взаимодействии в них. В рассматриваемом случае выбор модели на основании только гидродинамических данных оказывается затруднительным. Дело в том, что, как показывает опыт [1, 4, 5], значение параметра A_0 и соотношение $b=(a+1)/3$ между экспонентами в уравнениях $[\eta]=K_aM^a$ и $D=K_bM^{-b}$ мало чувствительны к жесткости и гидродинамической протекаемости полимерных цепей. Наконец, высокие значения экспонент a и b , в принципе [7], могут свидетельствовать как о влиянии эффектов исключенного объема на размеры гибких макромолекул в термодинамически хороших растворителях, так и о слабом гидродинамическом взаимодействии внутри молекулярной цепи вследствие ее жесткости. Однако опыт показывает [1], что объемные эффекты не могут приводить к столь высоким значениям a и b , какие наблюдаются для ПМФИФА. Возможно, что в данном случае имеет место также и эффект протекания. Поскольку в настоящее время практически нет теорий, которые бы учитывали одновременно оба эти фактора, при обработке полученных гидродинамических данных приходится делать следующие допущения. Предположим, что высокие значения экспонент a и b для ПМФИФА в ДМАА+3% LiCl обусловлены только объемными эффектами, рассматриваемый полимер является гибкоцепным, и его макромолекулы имеют конформацию непротекаемого клубка. При вычислении невозмущенных размеров макромолекул роль объемных эффектов исключается

экстраполяцией гидродинамических свойств на область малых молекулярных масс по способам, предложенным в работах [8, 9]. Согласно [8, 9], экспериментальные зависимости $[\eta]/M^{1/2}=f(M^{1/2})$ и $KT/DM^{1/2}P_0\eta_0=f(M^{1/2})$, изображенные на рис. 2, должны удовлетворять уравнениям

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = \Phi_0 \left(\frac{AL}{M} \right)^{1/2} + 0,51\Phi_0 BM^{1/2}$$

и

$$\frac{KT}{DM^{1/2}P_0\eta_0} = \left(\frac{AL}{M} \right)^{1/2} + 0,2BA^{-2}M^{1/2},$$

где A — длина статистического сегмента Куна, характеризующая равновесную жесткость цепи, L — контурная длина цепи, $\eta_0=1,8 \cdot 10^{-12}$ нэ — вязкость растворителя, $\Phi_0=2,8 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, B — параметр термодинамического взаимодействия полимер — растворитель.

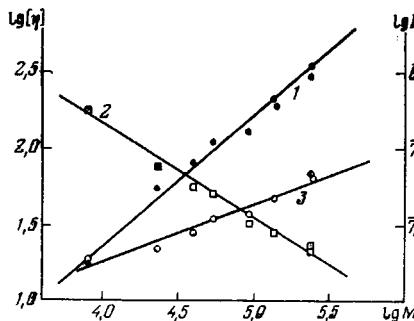


Рис. 1

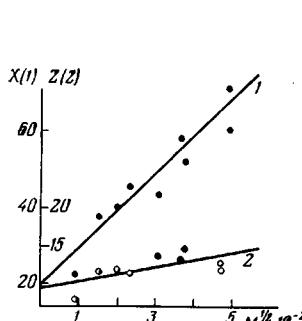


Рис. 2

Рис. 1. Логарифмические зависимости $[\eta]$ (1), D (2), S (3) от M для фракций ПМФИФА в DMAA+3% LiCl

Рис. 2. Зависимости $([\eta]/M^{1/2}) \cdot 10^2$ (X) и $(KT/DM^{1/2}P_0\eta_0) \cdot 10^9$ (Z) от $M^{1/2}$ для фракций ПМФИФА в DMAA+3% LiCl

Размеры сегмента Куна, вычисленные с помощью этих уравнений из отрезков, отсекаемых по оси ординат прямыми $[\eta]/M^{1/2}=f(M^{1/2})$ и $KT/DM^{1/2}P_0\eta_0=f(M^{1/2})$, с учетом, что для ПМФИФА $L/M=5,12 \cdot 10^{-10}$ см, оказываются равными $A_\eta=(16 \pm 2)$ Å (данные по вязкости) и $A_D=(16 \pm 4)$ Å (диффузионные данные). Полученное значение A можно сравнить с длиной сегмента A_f , вычисленной в предположении о свободном вращении вокруг единичных связей в молекулах ПМФИФА. При этом целесообразно заменить реальную цепь ПМФИФА, в которой имеется возможность вращения вокруг валентных связей $C_{ap}-N$ и $C_{ap}-C_{al}$ при отсутствии вращения вокруг амидной «квазисопряженной» связи $C_{al}-N$, эквивалентной транс-цепью, состоящей из «длинных» связей b' и b'' , вокруг которых возможно внутреннее вращение, и «коротких» связей d , нормальных к «длинным», вокруг которых вращения нет (рис. 3). В первом приближении можно считать, что длины связей b' и b'' одинаковы ($b'=3,18$ Å, $b''=-3,23$ Å) и в среднем равны 3,2 Å; длина связи $d=1,15$ Å. Средний квадрат расстояния \bar{h}_f^2 между концами такой достаточно длинной эквивалентной цепи с полной свободой вращения вокруг связей b равен [10]

$$\bar{h}_f^2 = P\lambda A_f = P[d^2 + (2b)^2](1 + \cos \theta)/(1 - \cos \theta),$$

где P — число мономерных звеньев в цепи, λ — проекция длины звена на направление цепи, θ — угол, дополнительный к валентному между связями b . Полагая $\theta \approx 60^\circ$ и $\lambda=6,1$ Å, получаем $A_f=20$ Å. Это значение превышает экспериментальное значение $A=16$ Å, полученное в предположении, что молекулы ПМФИФА имеют конформацию сильно набухшего непроте-

каемого клубка. При этом фактор заторможенности вращения (которое, несомненно, должно иметь место в реальной цепи) $\sigma = (\bar{h}_\theta^2 / \bar{h}_r^2)^{1/2} = (A/A_r)^{1/2}$ оказывается меньше единицы. Этот факт может являться косвенным указанием на то, что макромолекулы ПМФИФА имеют большую жесткость и, соответственно, меньшую степень свернутости; следовательно, в их гидродинамическом поведении существенную роль должны играть эффекты протекания.

Примененные к молекулам ПМФИФА модели частично протекаемого гауссова клубка и обработка гидродинамических данных с помощью соответствующих теорий [11, 12] приводят к построениям зависимостей

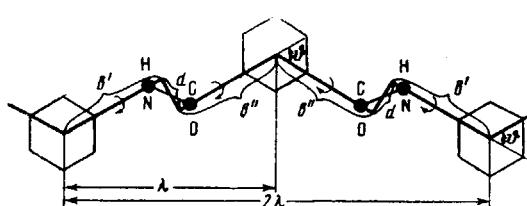


Рис. 3

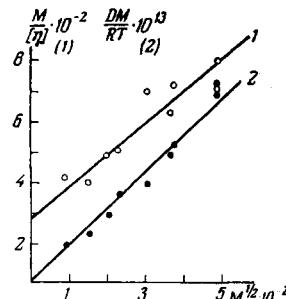


Рис. 4

Рис. 3. Мономерное звено реальной и эффективной (толстые линии) цепи ПМФИФА
Рис. 4. Зависимости $(M/[\eta]) \cdot 10^{-2}$ и $(DM/RT) \cdot 10^{13}$ от $M^{1/2} \cdot 10^{-2}$ для фракций ПМФИФА в ДМАА+3% LiCl

$M/[\eta] = f(M^{1/2})$ и $DM/RT = f(M^{1/2})$, изображенных на рис. 4. Видно, что экспериментальные точки соответствуют линейным зависимостям. При этом, по-видимому, роль объемных эффектов в цепях ПМФИФА невелика, так как в противном случае экспериментальная зависимость $DM/RT = f(M^{1/2})$ с ростом M должна была бы изображаться кривой с вогнутостью в сторону оси абсцисс [13].

Длина сегмента Куна, вычисленная из наклонов этих прямых с помощью уравнений [11, 12]

$$\frac{M}{[\eta]} = \frac{1}{\Phi} \left\{ \left(\frac{M}{LA} \right)^{1/2} M^{1/2} + 0,93 \left[\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right] \left(\frac{M}{L} \right)^2 \frac{1}{A} \right\},$$

где $\Phi = 2,2 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, и

$$\frac{DM}{RT} = \frac{1,843}{3\pi\eta_0 N_A} \left(\frac{M}{LA} \right)^{1/2} M^{1/2} + \frac{1}{3\pi\eta_0 N_A} \left(\frac{M}{L} \right) \left[\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right],$$

оказывается равной: $A_\eta = (53 \pm 4)$ Å и $A_D = (47 \pm 5)$ Å. Среднее значение $A = 50$ Å в 2,5–3 раза превосходит размеры сегментов обычных гибкоцепных полимеров. Однако по числу мономерных звеньев в сегменте (каждое звено условно состоит из фенильного цикла и амидной группы, рис. 4) $s = 8,2$ ПМФИФА является типичным гибкоцепным полимером типа полистирола. Фактор заторможенности $\sigma = 1,6$ имеет в этом случае вполне разумное значение, также характерное для гибкоцепных молекул, и указывает на слабую заторможенность вращения вокруг единичных $C_{ap}-C_{al}$ и $C_{ap}-N$ -связей. Полученные для ПМФИФА значения A и s в 40 раз меньше соответствующих значений ($A = 2000$ Å и $s = 310$), определенных [14] для молекул полипараabenзамида. Эти полимеры имеют сходное химическое строение, однако различаются по типу присоединения (*meta*- или *para*-)фенильных циклов к амидным группам в основной цепи. Очевидно, что *meta*-присоединение фенильных колец в цепях ПМФИФА создает воз-

можность внутреннего вращения вокруг валентных связей, соединяющих циклы с амидными группами, обеспечивая этим значительную равновесную гибкость макромолекул ПМФИФА.

В свете вышеизложенного можно заметить, что выводы о конформации и равновесной жесткости молекул ПМФИФА, сделанные в работе [15], представляются не вполне количественно надежными. Возможной причиной этого, по-видимому, является то обстоятельство, что макромолекулярные массы фракций определялись в этой работе не абсолютным методом.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
17 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
2. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962; A9, 1249, 1967.
3. M. Wales, K. E. VanHolde, J. Polymer Sci., 14, 81, 1954.
4. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, М. Г. Витовская, Е. И. Рюмцев, Т. В. Пекер, Ю. П. Гетманчук, П. Н. Лавренко, С. В. Бушин, Высокомолек. соед., A16, 566, 1974.
5. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A14, 369, 1972; A15, 872, 1973; A15, 2549, 1973.
6. H. G. Elias, Makromolek. Chem., 122, 264, 1969.
7. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
8. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
9. J. Cowie, S. Bywater, Polymer, 6, 197, 1965.
10. H. Benoit, J. Polymer Sci., 3, 376, 1948.
11. J. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
12. J. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1963.
13. H. B. Gray, V. A. Bloomfield, J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 46, 1493, 1967.
14. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штенникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 1126, 1975.
15. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A13, 1707, 1971.