

**СВЕТОРАССЕЯНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА
В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

*М. Г. Витовская, С. В. Бушин, В. Д. Калмыкова,
А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. Н. Цветков*

Изучение структуры и конформации молекул ароматических полиамидов невозможно без надежного определения их молекулярных масс. К сожалению, как правило, полимеры этого типа плохо растворимы в обычных органических растворителях. В частности, поли-*n*-бензамид (ППБА), изучению свойств которого в последнее время уделяется много внимания [1—5], образует молекулярно-дисперсные растворы лишь в 96 %-ной конц. H_2SO_4 [4, 5]. Это не позволяет применять для определения молекулярных масс ППБА такие традиционные методы как, например, диффузионно-седиментационный анализ и заставляет прибегать либо к довольно искусственной и мало надежной оценке ММ [6], либо к вычислению ММ через физические свойства макромолекул, используя при этом определенные модельные представления об их конформационных свойствах [5].

В данной работе определяли молекулярные массы образцов ППБА, исследованных ранее методами магнитного [4] и динамического [5] двойного лучепреломления, с помощью абсолютного метода — рассеяния света. Полученные результаты в сочетании с вискозиметрическими данными работы [5] используются для обсуждения вопроса о конформации и равновесной жесткости молекул ППБА.

Инкремент показателя преломления ППБА в серной кислоте, равный $\partial n/\partial c = 0,30$, рассчитывали по экспериментальному значению $\partial n/\partial c$ для ППБА в диметил-ацетамиде с добавкой 3% хлористого лития (определенному с помощью поляризационного диффузометра [7]) в предположении о линейной зависимости $\partial n/\partial c$ от показателя преломления растворителя [8]. Столь большая величина $\partial n/\partial c$ обеспечивает высокое значение оптической постоянной $H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 = 13,8 \cdot 10^{-7}$, $с/см^2$ и соответственно высокую чувствительность метода светорассеяния в данной системе при определении ММ.

Методические трудности измерения рассеяния света растворами ППБА в 96 %-ной H_2SO_4 связаны в первую очередь с проблемой обеспыливания растворов и растворителя. Установлено, что наилучший эффект очистки достигается при центрифугировании растворов (растворителя) непосредственно в стеклянной кювете нефелометра без дополнительных переливаний. Специально изготовленная для этого кювета была вынута из молибденовой трубы и представляла собой (рис. 1) цилиндрический сосуд 1 диаметром 22,5 мм и 40 мм высотой, заканчивающийся сверху узким горлом длиной 7—10 мм и $d = 6-8$ мм. В процессе центрифугирования кювета с раствором плавает в стандартном стаканчике ультрацентрифуги, заполненном смесью хлороформа с бромоформом. Центрифугирование производили в течение 40—60 мин. в центробежном поле 23 000 г. Разбавление растворов проводили непосредственно в рабочей кювете с обязательным последующим центрифугированием. Измерения светорассеяния выполняли сразу же после центрифугирования. Со временем наблюдалось уменьшение оптической чистоты растворов в кювете вследствие конвекционных токов. Однако поскольку вязкость кислоты велика ($\eta_0 = 22$ спуз), процесс взмущивания проходил достаточно медленно и практически не влиял на измеряемую величину рассеянного света.

Измерения интенсивности рассеянного света проводили на фотоэлектрическом нефелометре марки ФПС-2 в вертикально поляризованном свете $\lambda = 546$ нм.

Рабочая кювета с раствором устанавливалась коаксиально со стандартной кюветой 2 с помощью специальных вкладышей 3. Область 4 между кюветами заполняли иммерсионной жидкостью — смесь бензола с хлороформом в соотношении объемов 3 : 1. Для устранения световых бликов во внешнюю кювету помещали систему зачерненных диафрагм 5. Черное стекло 6, вклеенное в заднюю стенку наружной кюветы, служит для поглощения падающего света. В связи с уменьшением диаметра рабочей области кюветы требуется также особое диафрагмирование входящего и рассеянного пучков с помощью диафрагм 7 шириной 2 мм каждая. Для более эффективного устранения паразитного света выходная диафрагма 7б расположена вплотную к стенке наружной кюветы.

Калибровочным эталоном служил бензол. Относительная интенсивность собственного рассеяния 96%-ной серной кислоты $R_{90^\circ} = (8,2 \pm 1,6) \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$; качество обесцвечивания кислоты проверяли по симметрии ее индикаторы рассеяния, асимметрия которой не превышала 1,2.

Индикаторы светорассеяния растворов ППБА в 96%-ной H_2SO_4 в интервале рабочих концентраций 1,3—0,7% были практически симметричны. Лишь для двух наиболее высокомолекулярных образцов наблюдалась слабая асимметрия, не превышающая величины $z = \frac{R_{45}}{R_{145}} = 1,1$. Это свидетельствует о малости размеров молекулар-

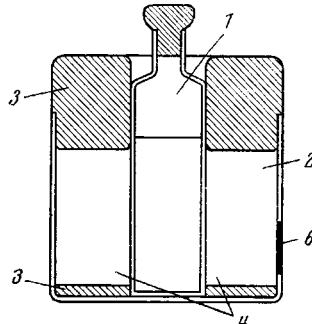


Рис. 1. Кювета измерений рассеяния света растворами ППБА в 96%-ной H_2SO_4 (пояснения в тексте)

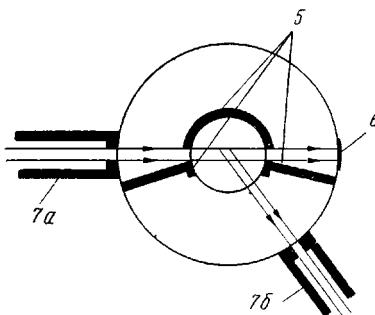


Рис. 2. Экстраполяционные прямые Hc/R_{90° для растворов ППБА в 96%-ной H_2SO_4 . Цифры у прямых соответствуют номерам образцов в тексте

Рис. 1

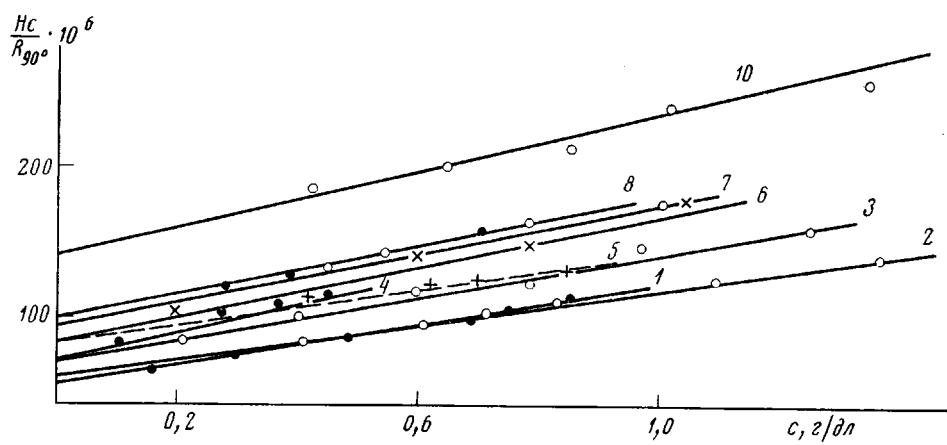


Рис. 2

ных масс исследуемых молекул ППБА. Деполяризация рассеяния света растворами ППБА в 96%-ной H_2SO_4 была незначительной (фактор Кабанна $(6 + 6\Delta_u)/(6 - 7\Delta_u)$) не превышал значения 1,1 и могла не приниматься во внимание при расчете ММ. Специальные опыты не обнаружили флюoresценции растворов ППБА в 96%-ной H_2SO_4 на рабочей длине волн $\lambda = 546 \text{ нм}$: перемещение дополнительного подвижного фильтра той же длины волны со входа на выход не сопровождалось изменением интенсивности. В то же время в отсутствие стационарного фильтра на входе перемещение фильтра $\lambda = 546 \text{ нм}$ со входа на выход увеличивало интенсивность рассеянного пучка в 1,3 раза.

На рис. 2 представлены зависимости величин Hc/R_{90° от концентрации c для исследованных образцов ППБА в 96%-ной H_2SO_4 . Среднемассовые значения молекулярных масс \bar{M}_w , обратно пропорциональные величины отсекаемых по оси ординат отрезков, приведены ниже. Здесь же даны значения характеристических вязкостей $[\eta]$ образцов ППБА в 96%-ной H_2SO_4 , взятые из работы [5].

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	10
$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	48	46	44	43	42	42	41	40	37
$[\eta] \cdot 10^{-2}, c/cm^3$	3,0	2,8	2,5	2,7	2,4	2,0	1,4	1,2	0,9

Полученные из светорассеяния значения молекулярных масс образцов ППБА довольно хорошо согласуются с молекулярными массами, определенными в работе [5] из значений $[\eta]$ и углов ориентации двойного луче-

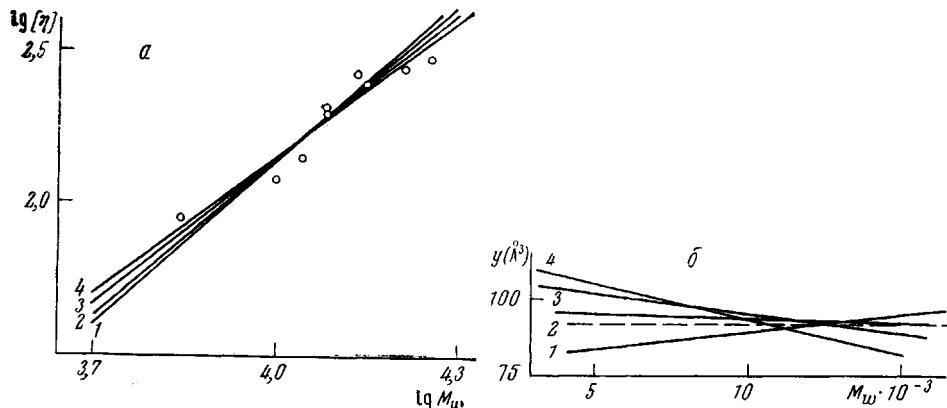


Рис. 3. Зависимости $lg [\eta]$ (а) и y (б) от $lg M_w$ ППБА в 96%-ной H_2SO_4 для $\alpha = 1,8$ (1), $1,7$ (2), $1,6$ (3) и $1,5$ (4)

преломления. Это количественное соответствие подтверждает справедливость модельных представлений, используемых при определении ММ.

На рис. 3, а изображена зависимость $lg [\eta]$ от $lg M_w$ для ППБА в 96%-ной H_2SO_4 . В исследованном интервале ММ эту зависимость можно аппроксимировать уравнением

$$[\eta] = 5,62 \cdot 10^{-5} M_w^{1,6 \pm 0,2} \quad (1)$$

Значительная погрешность в экспоненте связана с тем, что исследование проведено в весьма узком интервале ММ от $7 \cdot 10^3$ до $18 \cdot 10^3$. Однако проведенный ниже анализ приводит к выводу, что наиболее вероятным значением экспоненты следует считать величину $\alpha = 1,65$.

Достаточно высокое значение α показывает, что конформация макромолекул ППБА близка к палочкообразной. Если моделировать макромолекулы ППБА слабо изогнутыми стержнями, то характеристическая вязкость в исследованной области ММ может быть описана уравнением [9, 10]:

$$\begin{aligned} y &\equiv \frac{[\eta]}{M^2} \frac{24}{\pi N_A} M_0^3 \left[\ln \frac{L}{d} - 1,839 + \frac{8,24}{\ln(L/d)} - \frac{32,86}{\ln^2(L/d)} + \frac{41,1}{\ln^3(L/d)} \right] = \\ &= \lambda^3 \left[1 - \frac{2}{5M_0 S} M + \frac{2}{15M_0^2 S^2} M^2 - \dots \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где M_0 — молекулярная масса мономерного звена, λ — проекция его длины на направление основной цепи, $L/d = \lambda/d \cdot M/M_0$ — отношение контурной длины L макромолекулы к ее гидродинамическому поперечнику d ; S — число мономерных звеньев в сегменте Куна, характеризующее равновесную жесткость полимерной цепи.

На рис. 3, б представлены зависимости величины y от M_w , построенные по значениям $[\eta]$ и M_w , взятых из прямых $\lg [\eta] = f(\lg M_w)$ рис. 3 с различными значениями наклонов (экспоненты α). При расчете y использованы значения $\lambda = 6,45 \text{ \AA}$ [11] и параметр $\lambda/d = 1,0$ [6], полученные из рентгеновских данных.

Как видно из рис. 3, б, зависимость $y = f(M_w)$, соответствующая экспоненте $\alpha = 1,8$ в уравнении Марка — Куна ($[\eta] = f(\bar{M}_w)$), имеет положительный наклон, что абсурдно, так как противоречит уравнению (2). Зависимости $y = f(M_w)$ в виде прямой (рис. 3, б) с наклоном, равным нулю (случай молекул ППБА в конформации предельно вытянутой до прямого стержня), соответствует экспонента $\alpha = 1,75$.

Прямые $y = f(M_w)$ (2—4), соответствующие значениям экспонент $\alpha = 1,7; 1,6$ и $1,5$ (рис. 3, а), имеют отрицательные наклоны и таким образом удовлетворяют уравнению (2). Однако величина жесткости полимерной цепи (число S), определенная из этих наклонов по равенству (2), имеет разумное значение $S = 260$, только если $[\eta]$ и M_w связаны через экспоненту $\alpha = 1,6$. Эта величина близка к $S = 300$, определенной [5] из зависимости оптической анизотропии молекул ППБА от молекулярной массы. Величина $S = 750$, полученная из наклона прямой 2 (рис. 3, б), соответствующей $\alpha = 1,7$, очевидно, является сильно повышенной, тогда как $S = 160$ (из прямой 4 рис. 3, б для $\alpha = 1,5$) слишком мала. Наилучшее совпадение с результатами динамооптических исследований [5] по величине жесткости S макромолекул ППБА получается, если для экспоненты в уравнении Марка — Куна для $[\eta]$ принять значение $\alpha = 1,65$.

В свете проведенного выше анализа становится очевидным, что величина экспоненты $\alpha = 1,85$, приведенная в работах [6, 11], не может отражать конформационных свойств молекул ППБА, поскольку эта величина превосходит предельное значение $\alpha = 1,75$, характерное для гомологического ряда полностью вытянутых молекулярных цепей этого полимера. Объяснение этого результата (если он не вызван тривиальными ошибками эксперимента) можно искать в том, что растворы ППБА в диметилацетамиде не являются молекулярно-дисперсными, как это было недавно показано в работе [4].

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
31 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандураин, Высокомолек. соед., Б13, 707, 1974.
2. Г. Д. Литовченко, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б16, 905, 1974.
3. А. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, В. Н. Кузьмин, В. Д. Калмыкова, Т. С. Соколова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., А17, 1569, 1975.
4. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, Е. И. Рюмцев, В. Я. Николаев, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 398, 1975.
5. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штениникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 1126, 1975.
6. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., Б15, 757, 1973.

7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
8. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973, гл. 2.
9. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 7, 128, 1974.
10. М. Г. Битовская, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 395, 1976.
11. S. P. Papkov, V. G. Kulichikin, V. D. Kalmykova, A. Ya. Malkin, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1753, 1974.

УДК 541.64 : 532.77 : 536.7 : 547.539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ. СИСТЕМА ПОЛИПРОПИЛЕН — ХЛОРБЕНЗОЛ

A. A. Tager, C. A. Vshivkov, B. M. Andreeva,
P. N. Tarasova

Растворы высокомолекулярных веществ могут расслаиваться по жидкостному и кристаллическому механизму. Эти два механизма отличаются не только природой образующихся при расслаивании фаз (в первом случае обе фазы жидкие, во втором — одна из них кристаллическая), но и принципиально различными фазовыми диаграммами.

При жидкостном расслаивании пограничная кривая, отделяющая одnofазную область от двухфазной для строго бинарных систем, является бинодалью, для кристаллического расслаивания — кривой ликвидуса, принципиально отличающейся от бинодали. Так, бинодальная кривая никогда не достигает ординат и идет параллельно им в области составов, приближающихся к чистым компонентам. Она характеризуется тем, что любая пересекающая ее горизонтальная прямая (нода) соединяет два существующих слоя разного состава. При повышении или понижении температуры (в зависимости от природы системы) длина нод уменьшается, и они вырождаются в критическую точку. Кривая ликвидуса пересекает ординату в точке плавления компонента, и составы фаз при изменении температуры никогда не сближаются, т. е. система не имеет критической температуры растворения [1].

Расслоение системы является следствием ухудшения качества растворителя, в результате чего в однофазном растворе идут процессы структурообразования, подготавливающие разделение систем на две фазы. Это четко было показано на примере систем с жидкостным расслоением [2, 3]. Для кристаллического расслаивания такие исследования отсутствуют, и задачей данной работы являлось изучение процессов, происходящих выше и ниже кривой ликвидуса для системы полипропилен — хлорбензол (ХБ).

Использовали изотактический ПП. Для удаления возможных примесей и низкомолекулярных фракций ПП переосаждали из тетралиновых растворов этанолом [4] и очищали от атактической части по методике [5]. Полученный продукт сушили при остаточном давлении 1 torr и 60° до постоянного веса.

Рентгенографически была установлена кристаллическая структура полученного образца.

Молекулярная масса ПП, определенная вискозиметрически в растворах ксиола при 85° и рассчитанная по соотношению $[\eta] = 9,6 \cdot 10^{-4} M^{0.68}$ [6], равна $1,2 \cdot 10^6$.

ХБ очищали по методике [7]. Растворы ПП в ХБ готовили при 100° в течение нескольких суток до образования гомогенных изотропных систем, что проверяли путем исследования их в поляризованном свете.