

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

№ 9

1977

УДК 541.64:532.72:546.226

## ДИФФУЗИЯ И СЕДИМЕНТАЦИЯ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ И ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ

Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В.,  
Астапенко Э. П., Николаев В. Я., Калмыкова В. Д.,  
Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н.

Изучены поступательная диффузия, характеристическая вязкость и седиментация 11 образцов поли-*n*-бензамиды (ППБА) в 96%-ной  $H_2SO_4$  и в DMAA с добавкой 3% LiCl. Различие в значениях характеристических вязкостей и коэффициентов диффузии ППБА в этих растворителях вызвано отсутствием молекулярной растворимости полимера в DMAA. Показана невозможность использования метода скоростной седиментации для изучения молекул ППБА. В то же время продемонстрирована большая чувствительность коэффициентов диффузии к молекулярной массе и сравнительно небольшая их чувствительность к длине статистического сегмента Куна и гидродинамическому попечнику цепи в случае столь жестких цепных молекул, как молекулы ППБА. Это обстоятельство может быть использовано для определения молекулярных масс по измеренным значениям коэффициентов диффузии в  $H_2SO_4$ . Показана возможность расчета молекулярных масс ППБА из экспериментальных значений коэффициентов диффузии и характеристических вязкостей в  $H_2SO_4$  с использованием гидродинамического параметра  $A_0 = 3,78 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$ .

Исследование седиментации и диффузии полимеров в растворах является одним из широко используемых методов определения их молекулярных масс, ММР и получения сведений о конформационных характеристиках их макромолекул. Известно, что поли-*n*-бензамид (ППБА) может быть переведен в раствор в конц.  $H_2SO_4$  и в DMAA с добавкой LiCl. Изучение свойств растворов ППБА в  $H_2SO_4$  существенно осложняется сильной химической агрессивностью среды. Исследование же этого полимера в сложном органическом растворителе — DMAA+3% LiCl — в аппаратурном смысле является более доступным, однако интерпретация экспериментальных данных может оказаться неправильной вследствие агрегации полимерных молекул в этом растворителе [1].

В данном сообщении представлены результаты исследования поступательной диффузии, седиментации и характеристической вязкости образцов ППБА в 96%-ной  $H_2SO_4$  и DMAA+3% LiCl. Из полученных данных сделаны некоторые практические заключения о возможности изучения молекулярных свойств этого полимера в указанных растворителях перечисленными методами.

Гидродинамическими методами изучены 11 образцов ППБА, исследованных ранее методами двойного лучепреломления в магнитном поле и в потоке [1, 2], а также методом светорассеяния [3]. В качестве растворителей использовали конц.  $H_2SO_4$  (96%) DMAA с добавкой 3 вес.% LiCl. Они характеризовались следующими значениями плотностей и вязкостей (при 25°):  $H_2SO_4: \rho_0 = 1,828 \text{ г/мл}, \eta_0 = 19,3 \text{ сПуз}$ ; DMAA+3% LiCl:  $\rho_0 = 0,965 \text{ г/мл}, \eta_0 = 1,8 \text{ сПуз}$ . Концентрацию кислоты контролировали титрованием.

Измерения в  $H_2SO_4$ . Растворы ППБА в 96%-ной  $H_2SO_4$  готовили растворением полимера в течение 3 суток. Поступательную диффузию молекул ППБА в  $H_2SO_4$  изучали на поляризационном диффузометре [4] в специальной диффузионной кювете [5]. Разработка конструкции такой кюветы, в которой исследуемые жидкости кон-

тактируют только со стеклом и фторопластом, впервые предоставила экспериментальную возможность исследования процесса диффузии макромолекул ППБА в столь агрессивном растворителе, как конц.  $H_2SO_4$ . Толщина фторопластового вкладыша по ходу луча составляла 1,5 см. Измерения проводили при 25° и при концентрациях растворов 0,05—0,08 г/дл. Длительность опытов составляла 150—220 час. Инкремент показателя преломления ППБА в 96%-ной  $H_2SO_4$ , определенный из величины площади, ограниченной диффузионной кривой,  $dn/dc = 0,24 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ . Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии в исследованной области концентраций практически отсутствовала. Значения характеристических вязкостей  $[\eta]$  ППБА в  $H_2SO_4$  взяты из работы [2].

Измерения в DMAA + 3% LiCl. В данном растворителе полностью растворимыми оказались лишь три самых низкомолекулярных образца, тогда как в растворах остальных присутствовали гелеобразные примеси, от которых избавлялись центрифугированием. Значения  $[\eta]$  измеряли в вискозиметре Оствальда, зависимость  $\eta_{sp}/c$  от  $c$  в интервале концентраций  $c$  от 0,05 до 0,5—1,5 г/дл (для разных образцов) практически не имела полизелектролитных особенностей.

Таблица 1

**Гидродинамические характеристики молекул поли-*n*-бензамида в 96%-ной серной кислоте и DMAA + 3% LiCl**

Образец, №	$D_2 \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек}$		$S \cdot 10^{13}, \text{ сек. в DMAA}$	$[\eta] \cdot 10^2, \text{ см}^3/\text{г}$		$\frac{D_{\text{DMAA}}}{D_{H_2SO_4}}$	$\frac{[\eta]_{\text{DMAA}}}{[\eta]_{H_2SO_4}}$	$S \cdot 10^{13}, \text{ сек. в DMAA}$
	$H_2SO_4$	DMAA		$H_2SO_4$ *	DMAA			
1	0,33	3,6	0,4	0,54	0,66	10,9	1,0	--
2	0,23	3,0	0,5	0,90	1,0	13,1	1,1	0,22
3	0,23	2,4	0,4	1,03	1,4	10,4	1,4	--
4	0,25	2,0	0,5	1,20	2,3	8,0	1,9	0,34
5	0,22	1,7	0,6	1,40	3,0	7,7	2,1	0,33
6	0,16	1,4	0,8	2,00	1,9	8,8	2,5	0,26
7	0,18	1,6	0,7	2,10	3,5	8,8	1,6	0,29
8	0,17	1,3	0,7	2,50	6,0	7,6	2,4	--
9	0,17	1,2	--	2,70	6,2	7,1	2,3	--
10	0,16	1,0	0,7	2,80	9,0	6,2	3,2	--
11	0,15	0,88	0,9	2,95	9,6	5,9	3,3	--

\* Данные работы [2].

Скоростную седиментацию молекул ППБА в DMAA + 3% LiCl изучали на аналитических ультракентрифугах G-120 и 100 (Венгрия) при скорости вращения ротора 50 000 об/мин в кюветах с искусственной границей \*. Концентрационная зависимость коэффициентов седиментации  $S$  при указанных с практической точки зрения наблюдается. Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  в DMAA + 3% LiCl измеряли по стандартной методике [4] при  $c = 0,04 - 0,05 \text{ г/дл}$ ; было установлено отсутствие зависимости  $D$  от  $c$  в интервале  $c$  от 0,12 до 0,02 г/дл. Величина  $dn/dc$  системы ППБА — DMAA + 3% LiCl для полностью растворимых образцов равна  $0,32 \pm 0,02 \text{ м.л./г}$ . Концентрации растворов в DMAA + 3% LiCl, содержащих гели, рассчитывали по  $dn/dc$  и площадям их диффузионных кривых.

На рис. 1 представлено характерное изменение формы диффузионных кривых во времени для одного образца ППБА в  $H_2SO_4$ , причем видно, что по четкости и стабильности контура интерференционной кривой данные интерферограммы почти не уступают получаемым при использовании традиционных стеклянных кювет. Изменения ширины кривых во времени в виде зависимости дисперсий  $\bar{\Delta}^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{K} = \Delta_0^2 + 2Dt$  представлены для нескольких образцов ППБА на рис. 2. Наклон прямых определяет коэффициент диффузии  $D$ , погрешность определения которого для разных образцов составляет 10—25%.

В табл. 1 собраны экспериментальные значения величин  $D$ ,  $S$  и  $[\eta]$  исследованных образцов ППБА в  $H_2SO_4$  и DMAA + 3% LiCl. Видно, что экс-

\* В исследованиях ППБА методом ультракентрифугирования принимал участие студент У. Деккер; авторы выражают ему благодарность.

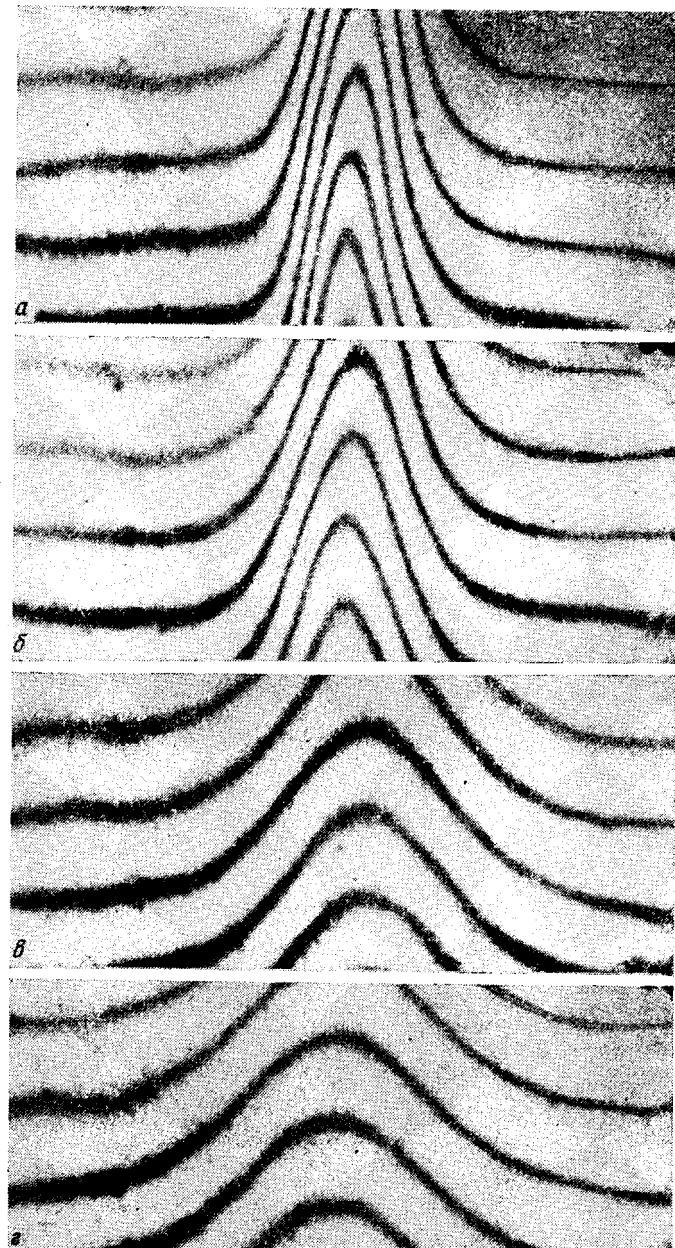


Рис. 1. Некоторые из полученных экспериментальных диффузионных интерферограмм раствора ППБА в 96%-ной  $H_2SO_4$  (образец 10) концентрации 0,079 г/дл в моменты времени 22 (а), 43 (б), 139 (в) и 196 час. после начала диффузии (г); толщина столбика раствора 1,5 см, величина двоения шпатов 0,11 см

экспериментальные значения коэффициентов диффузии и характеристических вязкостей ППБА в конц.  $H_2SO_4$  и в DMAA+3% LiCl различаются, при этом тем сильнее, чем выше  $[\eta]$  и соответственно ниже  $D$  образца. Отношение  $(D_{DMAA+3\%LiCl})/D_{H_2SO_4}$  не остается постоянным в рассматриваемом ряду образцов ППБА и равным обратному отношению вязкостей этих растворителей  $\eta_0 H_2SO_4/\eta_0 DMAA+3\%LiCl = 10,6$ , т. е. коэффициенты поступательного трения, отнесенные к вязкости растворителя  $f/\eta_0$ , для ППБА в  $H_2SO_4$  мень-

ше, чем в DMAA+3% LiCl. Этот экспериментальный факт указывает на то, что размеры (масса) частиц, ответственных за перенос вещества (ППБА) в диффузионном процессе, в кислоте меньше, чем в органическом растворителе. Это может быть связано с тем фактом (и в свою очередь подтверждает его), что ППБА образует истинно молекулярные растворы лишь в 96%-ной  $H_2SO_4$ , а в DMAA+3% LiCl имеет место агрегация полимерных молекул, как это было показано оптическим методом [1]. Различие в значениях  $[\eta]$  ППБА в этих двух растворителях, которое тем заметнее, чем больше  $[\eta]$  образца (табл. 1), очевидно, также вызвано отсутствием молекулярного растворения данного полимера в DMAA+3% LiCl. Факт возможного агрегирования молекул ППБА в DMAA+3% LiCl проявляется также и в том, что экспериментально определяемая (пикнотрически) величина парциального удельного объема  $\bar{v}$  полимера не является постоянной в исследованном ряду образцов в данном растворителе. Для первых пяти образцов ППБА эффективное значение  $\bar{v} \approx 1/\rho = (0,71 \pm 0,02)$  мл/г соответствует значению плотности полимера  $\rho = 1,49$ , приведенному в работе [6], тогда как для последующих образцов наблюдалось уменьшение  $\bar{v}$  с ростом  $[\eta]$  (для двух последних образцов  $\bar{v} = (0,50 \pm 0,02)$  мл/г).

По экспериментальным значениям  $D$  и  $[\eta]$  в двух растворителях по формуле [7]

$$M_{D\eta} = A_0^3 \frac{T}{\eta_0} \frac{1}{[\eta] D^3} \quad (1)$$

с использованием теоретической величины гидродинамического параметра  $A_0 = 3,78 \cdot 10^{-10}$  эрг/град были вычислены молекулярные массы  $D_{D\eta}$  образцов ППБА, приведенные в табл. 2. Значения  $M_{D\eta}$  в  $H_2SO_4$  лишь незначительно отличаются от молекулярных масс этих же образцов, определенных методом светорассеяния в  $H_2SO_4$  [3]. Следует отметить, что удовлетворительное согласие  $M_{D\eta}$  и  $M_w$  наблюдается при  $A_0 = 3,78 \cdot 10^{-10}$ , что соответствует теоретическим значениям параметров  $\Phi = 2,86 \cdot 10^{21}$ ,  $P = 5,11$  и инварианта Флори – Манделькерна  $\beta = 2,75 \cdot 10^6$ , а не величине  $2,5 \cdot 10^6$ , которая нередко используется при вычислении  $M_{D\eta}$ .

В то же время значения  $M_{D\eta}$ , определенные в DMAA+3% LiCl, коррелируют с  $M_w$  лишь в области небольших  $M$ , а по мере возрастания  $[\eta]$  образцов становятся большие значений  $M_w$  и  $M_{D\eta}$  в  $H_2SO_4$ . Для наиболее высокомолекулярных образцов это различие становится весьма существенным (в 1,5–2 раза).

Таким образом, экспериментально определяемые гидродинамические характеристики растворов ППБА в DMAA+3% LiCl при  $M > 10^4$  не могут служить характеристиками молекул данного полимера, поскольку в этом растворителе имеет место агрегация макромолекул.

Измерение коэффициентов  $D$  в 96%-ной  $H_2SO_4$  связано с известными экспериментальными трудностями. Тем не менее значения  $M_{D\eta}$ , рассчитанные по  $D$  и  $[\eta]$ , имеют разумную величину, коррелиирующую с результатами

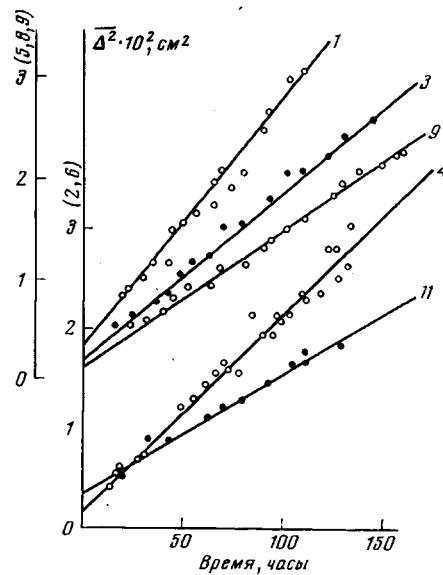


Рис. 2. Экспериментальные зависимости дисперсии диффузионных кривых для ППБА в 96%-ной  $H_2SO_4$  от времени; номера у кривых соответствуют номерам образцов в таблицах

тами других методов [2, 3]. Из этого факта можно сделать вывод о правомочности и достаточной надежности определения молекулярной массы образцов ППБА по уравнению (1) из экспериментальных значений  $D$  и  $[\eta]$  в конц.  $H_2SO_4$ .

Обратимся к вопросу о возможности исследования молекул ППБА методом скоростной седиментации. В табл. 1 приведены экспериментальные значения констант седиментации  $S$  образцов ППБА в ДМАА+3% LiCl. Все они меньше 1 *свеберга* и определены с большой погрешностью (от 20 до 50%). Измерения коэффициентов диффузии ППБА в ДМАА+3% LiCl характеризуются меньшей погрешностью определения. Поскольку влияние агрегации молекул на скорость диффузии ППБА в ДМАА+3% LiCl, как следует из высказанного, в области небольших  $M$  незначительно, по формуле Свеберга при  $\bar{v}=0,71 \text{ мл/г}$  были рассчитаны (исходя из  $D$  в  $H_2SO_4$  и  $M_w$ ) значения  $S_{\text{выч}}$ , ожидаемые в ДМАА+3% LiCl в пренебрежении агрегацией молекул ППБА. Они приведены в табл. 1, из которой видно, что эти значения  $S_{\text{выч}}$  весьма малы по абсолютной величине, а ожидаемая их зависимость от  $M$  (во всем диапазоне  $M - 20\%$ ) настолько мала, что недоступна для разрешения методом скоростной седиментации. В еще большей степени вывод о невозможности использования метода скоростной седиментации для изучения молекул ППБА относится к растворам ППБА в  $H_2SO_4$ , так как ожидаемые абсолютные величины коэффициентов седиментации молекул ППБА в  $H_2SO_4$  должны быть меньше еще на порядок.

Существенную информацию по вопросу определения молекулярных масс ППБА можно извлечь из диффузионных данных (точность определения которых значительно выше, чем коэффициентов седиментации), если воспользоваться современными теориями поступательного трения молекул жесткоцепных полимеров. Макромолекулы ППБА характеризуются высокой равновесной жесткостью [2, 3], что обусловливает их вытянутую форму. Конформационные и гидродинамические свойства таких молекул теоретически могут быть описаны общей моделью слабоизогнутого тонкого стержня. При этом их коэффициент поступательного трения (диффузии) слабо зависит от геометрической модели (вытянутый эллипсоид, прямой или слабоизогнутый стержень) и степени жесткости (если она достаточно высока) и определяется, в первую очередь, контурной длиной цепи  $L$ . Действительно, для модели вытянутого эллипсоида [8]

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta_0} \frac{\ln(2L/d)}{L}, \quad (2)$$

для прямого тонкого стержня [9]

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta_0} \frac{\ln(1,79L/d)}{L}, \quad (3)$$

для слабоизогнутого тонкого стержня [10, 11]

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta_0} \frac{1}{L} \left\{ \ln \frac{L}{d} + 0,58 + 0,166 \frac{d}{A} \left( \frac{L}{d} - 2 \right) + \right. \\ \left. + 0,02 \left( \frac{d}{A} \right)^2 \left[ \left( \frac{L}{d} \right)^2 - 3 \right] - 0,002 \left( \frac{d}{A} \right)^3 \left[ \left( \frac{L}{d} \right)^3 - 4 \right] \right\} \quad (4)$$

Первые два слагаемых в фигурных скобках уравнения (4) соответствуют модели прямого тонкого стержня, остальные — учитывают отклонение конформации макромолекул от палочкообразной.

Как следует из этих уравнений, для установления количественной связи между  $D$  и  $L = \frac{M}{M_0} \lambda$  (или  $M$ ) требуется знание следующих параметров

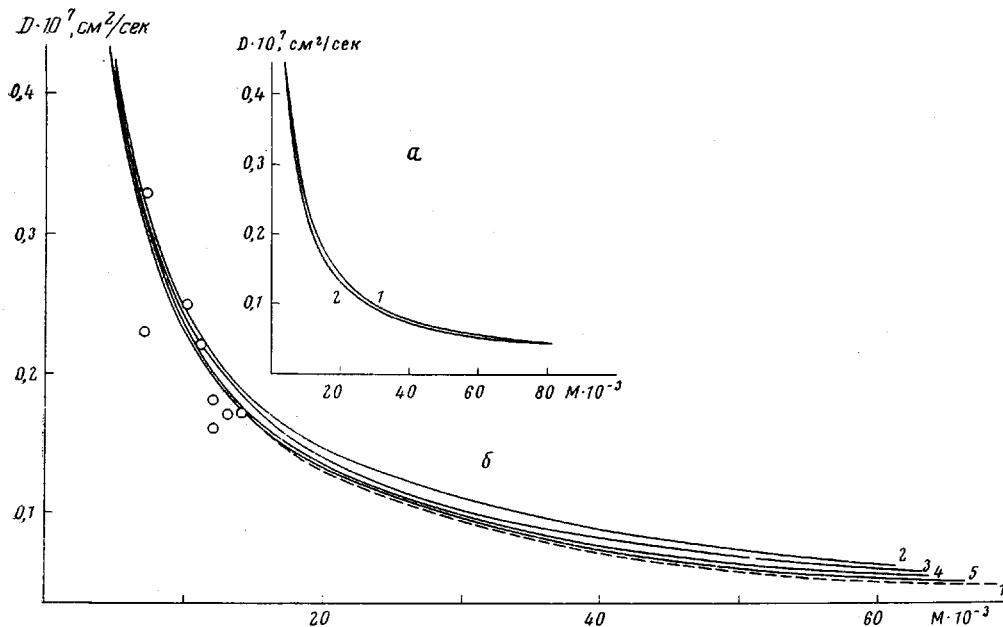


Рис. 3. Теоретические зависимости  $D$  в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от  $M$ :

*а* — построенные по уравнению (2) при отношениях  $\lambda/d=1,5$  (1) и 1 (2), *б* — построенные для ППБА в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 1 — по уравнениям (2), (3), 2 — по уравнению (4) при  $A=325$ , 3 — 650, 4 — 1300, 5 — 3000 Å; точки соответствуют экспериментальным величинам  $D$  в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и экспериментальным  $M_w$  [3]

молекулярной цепи:  $\lambda$  — проекции длины мономерного звена на направление основной цепи,  $d$  — гидродинамического поперечника цепи, а также (равенство (4)) жесткости цепи — длины  $A$  сегмента Куна. Для ППБА молекулярная масса мономерного звена  $M_0=119$ ,  $\lambda=6,45 \text{ \AA}$  [12] и  $\lambda/d \approx 1$  [12, 13]. При этом оказывается, что кривая  $D=D(M)$  слабо зависит от отношения  $\lambda/d$  (рис. 3, *a*). Так, при изменении  $d$  в 1,5 раза (при неизменном  $\lambda$ ) различие в шкале  $M$  кривых 1 и 2 (при  $D=\text{const}$ ) составляет 7—10 %. Поэтому, если величину  $\lambda$  необходимо знать достаточно точно (что может быть сделано, например, из рентгеноструктурного анализа и нередко известно из химической структуры мономерного звена), то в качестве  $d$  может быть использовано грубо оцененное значение этой величины.

На рис. 3, *б* представлены теоретические зависимости  $D=D(M)$ , построенные в соответствии с уравнениями (2)–(4) для ППБА в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При построении кривых уравнения (4) степень изогнутости (равновесная жесткость) макромолекулы учитывалась заданием разных значений длины сегмента  $A=325, 650, 1300$  и  $3000 \text{ \AA}$ ; при этом кривая с  $A=3000 \text{ \AA}$  практически сливаются с кривой  $D=D(M)$  для жесткой прямой палочки [8–10], отклонение кривой с  $A=1300 \text{ \AA}$  от палочкообразной модели составляет по оси  $M$  (при постоянном  $D$ ) не более 1 % в области малых  $M$  и не более 9 % в области больших  $M$ . Таким образом, кривые рис. 3, *б* иллюстрируют большую чувствительность коэффициентов диффузии к молекулярной массе и значительно меньшую — к величинам  $A$  и  $d$  в случае столь жестких цепных молекул как ППБА. Это обстоятельство может быть использовано для определения  $M$  по измеренным значениям  $D$ .

Используя теоретические кривые рис. 3, *б*, по экспериментальным значениям коэффициентов диффузии ППБА в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , были вычислены значения молекулярных масс исследованных образцов ППБА, приведенные в табл. 2. Видно довольно хорошее количественное соответствие между значениями  $M_D$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и абсолютными значениями  $M_w$ . Этот результат также иллюстрируют точки на рис. 3, *б*, представляющие эксперименталь-

Таблица 2

Молекулярные массы образцов поли-*n*-бензамида

Образец, №	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$		$M_w \cdot 10^{-3}^*$ $\text{H}_2\text{SO}_4$	$M_D \cdot 10^{-3}$ $\text{H}_2\text{SO}_4$
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	ДМАА		
1	7	9,4	—	6,3–6,7
2	12	9,0	7	9,8–10,6
3	8	13	—	9,8–10,6
4	7	13	10	8,8–9,6
5	12	16	11	10,4–11,3
6	15	18	12	15,4–17,5
7	11	17	12	13,4–14,8
8	11	18	14	14,4–16,0
9	12	23	13	14,4–16,0
10	16	27	16	15,4–17,5
11	13	37	18	16,7–19,2

\* Данные работы [3].

ные значения  $D$  для ППБА в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в зависимости от экспериментальных величин  $M_w$  (по данным работы [3]). Наблюдаемый разброс точек связан с погрешностями опыта и не отражает какого-либо систематического отклонения экспериментальных данных от теоретических кри-  
вых.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию:  
24 XI 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, Е. И. Рюмцев, В. Я. Николаев, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 398, 1975.
2. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штениникова, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 1126, 1975.
3. М. Г. Витовская, С. В. Бушин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., B19, 588, 1976.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, гл. 5, «Наука», 1964.
5. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, К. С. Хохлов, Приборы и техника эксперимента, 1977, № 5.
6. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., B15, 757, 1973.
7. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Докл. АН СССР, 88, 49, 1953; Ж. техн. физики, 28, 1019, 1958.
8. F. Perrin, J. phys. rad., 7, 1, 1936.
9. J. Burgers, Proc. Acad. Sci., 45, 9, 1942.
10. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
11. H. Yamakava, M. Fujii, Macromolecules, 6, 407, 1973.
12. M. G. Northolt, J. J. Van Aartsen, J. Polymer Sci., Polymer Letters, 11, 333, 1973.
13. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., B15, 757, 1973.