

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 2

УДК 541.64 : 532.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ И СЕДИМЕНТАЦИИ ПОЛИАМИДГИДРАЗИДА В РАСТВОРАХ

Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Астапенко Э. П.,
Окатова О. В., Цветков В. Н.

Исследованы скоростная седиментация, поступательная диффузия и характеристическая вязкость растворов 17 образцов полиамидгидразида (ПАГ) в ДМСО и ДМАА. Показана возможность расчета молекулярных масс по данным диффузии и вискозиметрии с использованием параметра $A_0 = 3,78 \cdot 10^{-10}$ эрг/град. Получены зависимости $[\eta] = 5,6 \cdot 10^{-5} M^{1.55}$ и $D = 6,3 \cdot 10^{-4} M^{-0.85}$, связывающие характеристические вязкости и коэффициенты диффузии с молекулярными массами M_{D_n} . Величина отношения показателей степени в этих выражениях $a/b = 1,86$ является характерной для макромолекул вытянутой конформации, что подтверждает сделанный ранее вывод о высокой равновесной жесткости молекул ПАГ. Продемонстрирована весьма малая разрешающая способность метода скоростной седиментации в применении к подобным жесткоцепочечным полимерам.

Методы поступательной диффузии и седиментации широко применяются при изучении молекулярных характеристик полимеров — для определения молекулярных масс, конформационных свойств и жесткости макромолекул. В частности, эти методы успешно использовались и для исследования жесткоцепочных полимеров, интерес к которым значительно возрос в последнее десятилетие [1]. Однако в тех случаях, когда равновесная жесткость цепной молекулы весьма велика (как, например, у *пара*-ароматических полиамидов), использование седиментационного метода наталкивается на трудности, значительно ограничивающие возможность его применения [2]. Поэтому представляется весьма существенным на конкретном примере жесткоцепочного полимера показать возможности гидродинамических методов для характеристики конформационных свойств этого полимера в растворе на молекулярном уровне.

В данной работе проведено изучение седиментации, диффузии и вязкости растворов полиамидгидразида (ПАГ) ($-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CONHNHCOC}_6\text{H}_4\text{-CO-}$), равновесная жесткость молекул которого, определенная методом двойного лучепреломления в потоке [3], весьма значительна и по порядку величины близка к жесткости молекул поли-*n*-бензамида (ПБА) [4] и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТФА) [5].

В то время, как термомеханические свойства ПАГ в массе исследованы достаточно подробно [6], по изучению его молекулярных характеристик в растворах, кроме указанной выше [3], известна лишь одна работа [7], в которой были измерены молекулярные массы и вязкости трех образцов ПАГ в ДМФ.

Весьма важным является тот факт, что ПАГ, в отличие от ПБА и ПФТФА, хорошо растворим и образует молекулярно-дисперсные растворы в органических растворителях — ДМСО и ДМАА. Это делает возможным применение к его исследованиям гидродинамических методов — вискозиметрии, диффузии и седиментации. Полученные экспериментальные данные были использованы нами также для извлечения сведений о молекулярных массах и конформационных свойствах молекул ПАГ.

Исследованные образцы ПАГ синтезированы во ВНИИВ (г. Мытищи). Определяли характеристические вязкости $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D и константы седиментации S_0 ПАГ в растворах нефракционированных образцов при 24°. В качестве растворителей использовали ДМСО (плотность $\rho=1,099 \text{ г/см}^3$, вязкость $\eta_0=2,01 \text{ cP/g}$ и показатель преломления $n_0=1,476$) и ДМАА ($\rho_0=0,939 \text{ г/см}^3$, $\eta_0=0,956 \text{ cP/g}$ и $n_0=1,436$). Данные для ρ_0 , η_0 и n_0 приведены для 24°. Характеристические вязкости измеряли в капиллярном вискозиметре, время течения ДМСО составляло 112 сек. при градиенте скорости течения $g=270 \text{ сек}^{-1}$. Для наиболее высокомолекулярных образцов проверено отсутствие зависимости $[\eta]$ от g в интервале $g=270-100 \text{ сег}^{-1}$. Используемые растворители являются аprotонными, и полиэлектролитных эффектов в вязкости растворов ПАГ не было обнаружено. Зависимости η_{sp}/c от c были линейными в рабочих областях концентраций: $c<1,5 \text{ г/дл}$ для низкомолекулярных и $c<0,4-0,2 \text{ г/дл}$ для высокомолекулярных образцов. Для последних при $c>0,2-0,4 \text{ г/дл}$ наблюдалось характерное искривление графиков $\eta_{sp}/c=f(c)$ вверх с увеличением c . Отсутствие полиэлектролитных эффектов ПАГ в данных растворителях существенно при изучении процессов диффузии и седиментации этих систем. Среднее значение константы Хагганса k' для ПАГ в ДМСО равно $0,51+0,06$ и в ДМАА $0,48+0,08$.

Исследование процессов поступательной диффузии макромолекул ПАГ и определение инкрементов показателя преломления dn/dc системы полимер — растворитель проводили с помощью поляризационного диффузометра [8, гл. 5]. Большая величина инкремента dn/dc , равная $0,175+0,006$ в ДМСО и $0,230+0,009 \text{ см}^3/\text{г}$ в ДМАА, позволила работать с растворами весьма малых концентраций $c=(0,05-0,03) \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$, что исключило необходимость экстраполяции результатов на $c=0$.

Скоростную седиментацию макромолекул ППАГ в ДМАА и ДМСО исследовали на аналитической ультрацентрифуге МОМ 3130 (Венгрия) при 24°, концентрациях растворов $0,03-0,08 \text{ г/дл}$, скорости вращения ротора 40 000 об/мин в двухсекторной кювете с искусственно создаваемой концентрационной границей насылаивающего типа. Ультрацентрифуга оснащена поляризационно-интерферометрической приставкой [9, 10], в схеме которой были установлены штанги со значительной величиной двояния ($0,15 \text{ см}$), перекрывающей ширину седиментационной границы и обеспечивающей поэтому максимальную чувствительность оптической системы. Скорость седиментации молекул исследуемых образцов была весьма мала (коэффициенты седиментации менее 1 ед. свеберга), и смещение седиментационной границы в процессе всего опыта не превышало $0,1 \text{ см}$. Поэтому седиментационные диаграммы обрабатывали по специальному методу медиан. Ординату максимума седиментационного пика разбивали на 3—5 частей и через полученные точки до пересечения с крыльями пика проводили прямые, параллельные базисной линии (рис. 1). Седиментационные кривые были достаточно симметричными, поэтому абсциссы средних точек O_1 , O_2 , O_3 и т. д. этих прямых для выбранного снимка не показывали систематического дрейфа. Раобраз точек O_1 , O_2 , O_3 и т. д. по оси x , представленный отрезками на графике зависимости логарифма смещения пика от времени (рис. 2), позволил оценить погрешность определения коэффициентов седиментации S .

Относительная величина погрешности, приведенной вместе с коэффициентами S в таблице, велика и определяется в основном диффузионным расплыванием седиментационной границы в процессе вынужденно длительных опытов (2—3 часа). Однако она в несколько раз меньше погрешности, получаемой при изучении седиментации в тех же растворах методом Филпота — Свенссона (Φ — С). Так, например, из сравнения зависимостей $\lg x$ от t для образца 9, полученных из интерференционных диаграмм и диаграмм Φ — С (рис. 2, б, кривая 9, черные и светлые точки) вообще можно сделать вывод о практической невозможности определения коэффициентов $S<0,2 \text{ ед. свеберга}$ для подобных полимеров с помощью дифракционной оптической системы Φ — С. Концентрационная зависимость $S(c)$ в пределах погрешности определения S при использованных с не проявлялась.

В таблице приведены экспериментальные значения характеристических вязкостей $[\eta]$, коэффициентов D и S_0 для исследованных образцов ПАГ в ДМСО и ДМАА. Значения $[\eta]$ для одних и тех же образцов в двух использованных растворителях практически одинаковы, а различие в коэффициентах D (и S_0) в пределах погрешности измерений соответствуют различию вязкостей η_0 этих растворителей. Коэффициенты диффузии имеют величину, обычную для полимерных молекул, и определяются с достаточной степенью точности: относительная погрешность не превышает 5 %. В то же время абсолютные значения констант седиментации весьма незначительны и, несмотря на высокую чувствительность примененной интерференционной методики, определены с большой погрешностью, составляющей 10—20 % в ДМАА и 30 % в ДМСО для высокомолекулярных образцов и возрастающей до 50 % и более по мере уменьшения их молекулярной массы. Значения S для наиболее высокомолекулярных об-

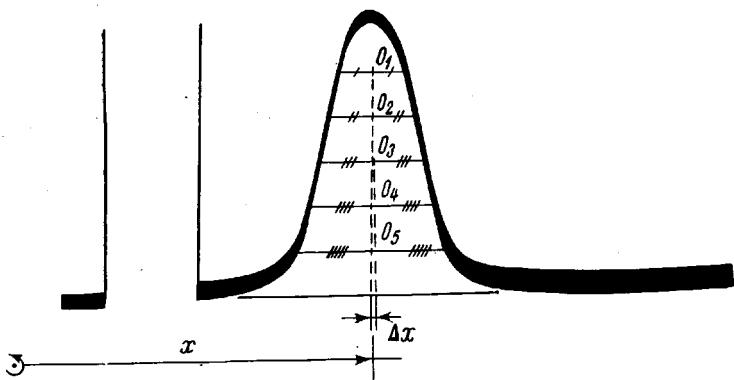


Рис. 1. Схема определения среднего положения седиментационной границы (пояснения в тексте)

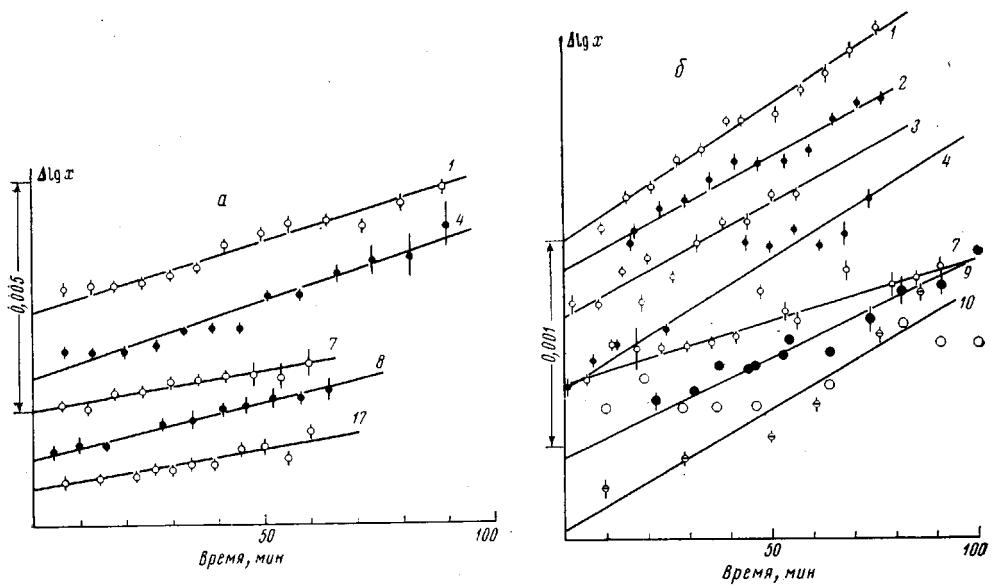


Рис. 2. Зависимость $\Delta \lg x$ от t для образцов ПАГ в ДМАА (а) и в ДМСО (б)

разцов ПАГ, имеющие и наибольшую величину и наименьшую погрешность определения, мы сочли возможным использовать для вычисления молекулярной массы образцов по формуле Сведберга $M_{SD} = -RT/(1-\bar{v}\rho_0) \cdot S_0/D$ с использованием экспериментальных значений D и S_0 в ДМСО и величины парциального удельного объема $\bar{v}=1/\rho$, соответствующей минимальной плотности $\rho=1,44 \text{ г}/\text{см}^3$ полиамидгидразидных волокон [11]. Полученные значения M_{SD} приведены в таблице. Они разумно коррелируют с M_{η} тех же образцов ПАГ, определенными из углов ориентации двойного лучепреломления в потоке и вязкости [3]. Для остальных более низкомолекулярных образцов ПАГ, для которых погрешность определения M_{SD} достигает 50% и более (таблица), значения молекулярных масс были определены из экспериментальных значений D и $[\eta]$ в ДМСО по формуле Цветкова — Кленина [8, гл. 5]: $M_{D\eta} = (A_0 T / \eta_0)^3 \cdot 1 / [\eta] D^3$. При этом использовано теоретическое значение гидродинамического параметра $A_0 = kP^{-1}\Phi^6 = 3,78 \cdot 10^{-10} \text{ эрг}/\text{град}$, поскольку для первых четырех образцов ПАГ экспериментальные значения A_0 , рассчитанные по приведенной формуле с использованием опытных величин $[\eta]$, D и M_{SD} (таблица), практически совпадают с этой теоретической величиной. Ана-

Гидродинамические характеристики образцов полиамигидразида

Образец, №	[η] · 10 ⁻² , см ² /г		D · 10 ⁷ , см ² /сек		S ₀ · 10 ¹³ , сек.		M _{SD} · 10 ⁻⁸	A ₀ · 10 ⁻⁶ , рэ/град	M _{Dη} · 10 ⁻⁸
	ДМСО	ДМАА	ДМСО	ДМАА	ДМСО	ДМАА			
1	6,0	6,0	0,95±0,04	1,75	0,30±0,10	0,7±0,1	34±12	3,8	34±5
2	4,2		1,21±0,06		0,25±0,15		22±13	3,7	24±5
3	3,8	3,8	1,35±0,05	2,9	0,25±0,15		20±12	3,9	19±2
4	3,3	3,3	1,38±0,04	3,2	0,27±0,15	0,6±0,1	21±13	3,8	20±2
5	3,05		1,51±0,05						17
6	2,74		1,61±0,07						16
7	2,03	2,05	1,90±0,07	4,5	0,12±0,06	0,3±0,2	(7±4)		14
8	1,76		1,80±0,07	4,5		0,5±0,1	(11±3)		15
9	1,72		2,03±0,08		0,20±0,10		(11±6)		12
10	1,48		2,2±0,1		0,30±0,20		(15±10)		10
11	1,10		2,6±0,1						9,0
12	0,87		2,90±0,08						8,4
13	0,86		2,87±0,08						8,6
14	0,57		3,8±0,1						5,7
15	0,50		4,1±0,1						5,2
16	0,29		4,9±0,1						5,1
17	0,28	0,28	5,0±0,1	11		0,3±0,2	(3±2)		5,0

логичный вывод вытекает из изучения гидродинамических свойств молекул ПБА в растворе [12]. Заметим, что согласно теории [13] для молекул жесткокепчевых полимеров параметры P и Φ существенно зависят от степени протекаемости молекулярной цепи (отношения A/d — длины сегмента Куна к гидродинамическому попечнику молекулы) и степени ее свернутости L/A , где L — контурная длина цепи. Это соответственно отражается на величине A_0 , которая оказывается сложной функцией параметров L/A и A/d . На рис. 3 изображены теоретические кривые изменения параметра A_0 в зависимости от L/A (или от M) в исследованном интервале молекулярных масс для различных степеней гидродинамической протекаемости A/d , построенные в соответствии с теорией [13]. Видно, что возможное изменение A_0 с уменьшением L/A (или M) может привести к уменьшению (до 15%) значений $M_{D\eta}$ в низкомолекулярной области по сравнению со значениями, вычисленными при $A_0=\text{const}=3,78 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$.

Совместный анализ данных взаимно независимых измерений $[\eta]$ и D в ДМСО позволяет сделать качественный вывод о жесткости молекул ПАГ. На рис. 4 представлено построение $\lg [\eta]=f(\lg D)$; экспериментальные точки соответствуют линейной зависимости. Как следует из совместного рассмотрения уравнений Марка — Куна для характеристической вязкости и диффузии: $[\eta]=K_n M^a$ и $D=K_d M^{-b}$, зависимость $\lg [\eta]$ и $\lg D$ должна удовлетворять линейному уравнению $\lg [\eta]=\text{const}-a/b \lg D$. Для гомологического ряда предельно вытянутых тонких палочкообразных молекул $a \approx 1,8$ [14] и $b \approx 0,9$ [8, гл. 5; 15]; соответственно $a/b \approx 2$. Для другого предельного случая молекулярной конформации — непротекаемых гауссовых клубков — $a=b=0,5$ и $a/b=1$. Наклон экспериментальной прямой $\lg [\eta]=f(\lg D)$ (рис. 4) дает величину $a/b=1,86$, близкую к значению, характерному для макромолекул вытянутой конформации, свидетельствуя о высокой равновесной жесткости молекулярных цепей ПАГ.

Если использовать вычисленные значения $M_{D\eta}$, можно построить зависимости $[\eta]$ и D в ДМСО от $M_{D\eta}$, изображенные на рис. 5 в двойном логарифмическом масштабе. Пунктирная прямая (рис. 5, a), соответствующая уравнению $[\eta]=5,6 \cdot 10^{-5} M^{1,58}$, получена при обработке экспериментальных точек по методу наименьших квадратов. Большая величина показателя степени a свидетельствует о вытянутой конформации макромолекул

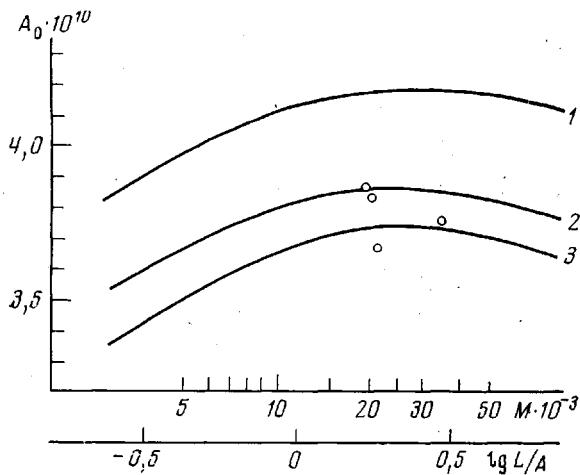


Рис. 3. Теоретические кривые изменения параметра A_0 в зависимости от L/A , построенные согласно работе [13], при отношениях эффективного диаметра цепи к длине сегмента Куна $d/A=0,01$ (1), $0,02$ (2) и $0,03$ (3)

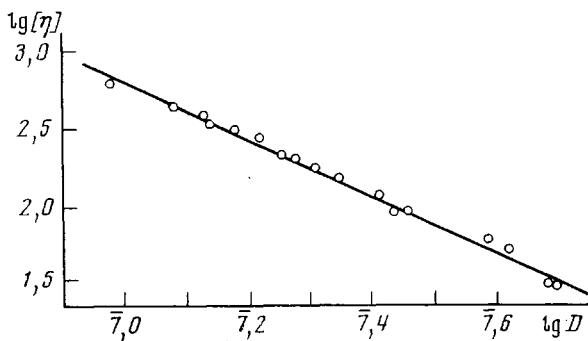


Рис. 4. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg D$ для образцов ПАГ в ДМСО

ПАГ и значительной их гидродинамической протекаемости. Разумнее, однако, зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ изобразить не прямолинейной, а плавно изогнутой кривой (сплошная линия на рис. 5, a), наклон которой постепенно меняется от $a=1,7$ в области малых M до $a<1,5$ в области больших M в соответствии с постепенным изменением конформации цепей ПАГ от прямого до изогнутого стержня с удлинением цепи. Расположение экспериментальных точек не противоречит такой их интерпретации.

Изменение конформационных свойств молекул ПАГ, наблюдаемое по вязкости, практически не проявляется в поступательной диффузии. В исследованном интервале молекулярных масс экспериментальные точки зависимости $\lg D=f(\lg M_{\eta})$ соответствуют линейному уравнению $D=6,3 \cdot 10^{-4} M^{-0,85}$. Большая величина показателя степени $b=0,85$ соответствует вытянутой конформации молекулярных цепей ПАГ.

Полученному экспериментальному значению b должна соответствовать величина показателя степени в уравнении Марка — Куна для седиментации $S_0=K_s M^{1-b}$, равная $1-b=0,15$, определяющая весьма слабую зависимость величин S_0 молекул ПАГ от молекулярной массы. Расчет показывает, что при такой величине $1-b$ семикратное изменение молекулярной массы первого и последнего образцов ПАГ должно приводить к разнице в коэффициентах S_0 этих образцов в ДМСО на 35 %. Фактическая погреш-

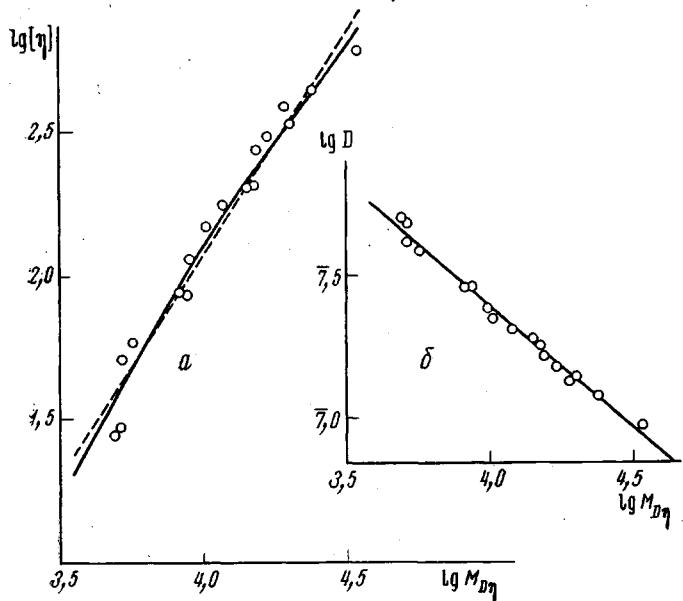


Рис. 5. Зависимость $\lg [\eta]$ (а) и $\lg D$ (б) от $\lg M_{D\eta}$ для образцов ПАГ в ДМСО

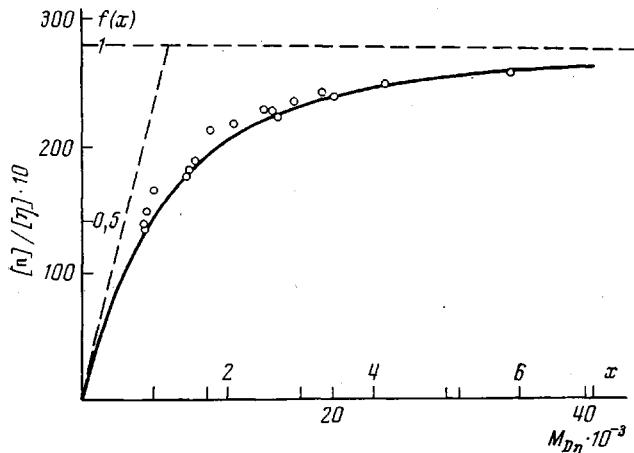


Рис. 6. Зависимость приведенного двойного лучепреломления в потоке $[n]/[\eta]$ растворов ПАГ в ДМСО от $M_{D\eta}$; сплошная кривая — теоретическая зависимость $f(x)$, построенная согласно теории [16]

ность определения S в ДМСО соизмерима с этой величиной, иллюстрируя малую разрешающую способность метода седиментации в применении к подобным полимерам.

Как уже отмечалось выше, значения $M_{D\eta}$ коррелируют с величинами $M_{\eta\eta}$, вычисленными из данных по двойному лучепреломлению (ДЛП) в потоке и вязкости. Последнее можно проиллюстрировать рис. 6, где величины $[n]/[\eta]$, полученные методом ДЛП в работе [3] для тех же образцов ПАГ в ДМСО, представлены точками в зависимости от $M_{D\eta}$, определенных в данной работе ($[n]$ — характеристическая величина ДЛП). Сплошная кривая изображает ту же зависимость, согласно теории оптической анизотропии персистентных цепей [16]. Сопоставление экспериментальных точек с теоретической кривой приводит к следующим значениям

оптических и конформационных характеристик молекулярных цепей ПАГ: анизотропия единицы длины $\beta=7,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, длина сегмента Куна $A=620 \text{ \AA}$. Использование величин $M_{\eta\eta}$ в таком же построении (рис. 6) приводит к значениям $\beta=5,8 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, $A=800 \text{ \AA}$ [3]. Согласие можно признать вполне удовлетворительным, если учесть различный характер усреднения при определении величин $M_{D\eta}$ и $M_{\eta\eta}$.

Авторы выражают благодарность Г. И. Кудрявцеву, А. В. Волохиной и В. Д. Калмыковой, любезно предоставившим образцы ПАГ для исследования, а также Э. У. Уринову, принимавшему участие в выполнении седиментационного анализа.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974.
2. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 2171, 1977.
3. В. Н. Цветков, Н. А. Михайлова, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Докл. АН СССР, 235, 1114, 1977.
4. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 1126, 1975.
5. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Г. И. Кудрявцев, В. Д. Калмыкова, Докл. АН СССР, 231, 1373, 1976.
6. W. B. Black, J. Macromolec. Sci., A7, 3, 1973.
7. J. J. Burke, J. Macromolec. Sci., A7, 187, 1973.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
9. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962; A9, 1249, 1967.
10. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A13, 2251, 1971.
11. J. Preston, W. B. Black, W. L. Hofferbert, Jr., J. Macromolec. Sci., A7, 45, 1973.
12. М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Э. П. Астапенко, В. Я. Николаев, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., A19, 1966, 1977.
13. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 6, 407, 1973; 7, 128, 1974.
14. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 27, 1395, 1943.
15. L. Freund, Theses, Strasbourg, 1961.
16. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 165, 360, 1965.

STUDY OF THE DIFFUSION AND SEDIMENTATION OF POLY(AMIDEHYDRAZIDE) IN SOLUTIONS

Vitovskaya M. G., Lavrenko P. N., Astapenko E. P., Okatova O. V.,
Tsvetkov V. N.

Summary

A study has been made of the velocity sedimentation, translational diffusion and intrinsic viscosity of 17 samples of Poly(amidehydrazide) (PAH) in dimethylsulfoxide and dimethylacetamide. It is shown that the molecular weights can be calculated from the diffusion and viscosimetry data with the use of the parameter $A_0=3.78 \times 10^{-10} \text{ erg}/\text{degree}$. The expressions $[\eta]=5.6 \times 10^{-5} M^{1.58}$ and $D=6.3 \times 10^{-4} M^{-0.85}$ have been obtained, which relate the intrinsic viscosities and diffusion coefficients to molecular weights $M_{D\eta}$. The exponents ratio in these expressions $a/b=1.86$ is characteristic for macromolecules of extended conformation, which confirms the earlier conclusion about a high equilibrium rigidity of PAH molecules. The velocity sedimentation method has a very low resolving power as applied to rigid chain polymers of the type investigated.