

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1978

УДК 541(64+24)

О МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА

Иовлева М. М., Прозорова Г. Е., Папков С. П.

Для нескольких образцов поли-*n*-бензамида (ПБА) проведено сравнение характеристических вязкостей и молекулярных масс, определенных в ДМАА и в конц. H_2SO_4 . Высказано предположение, что различие в величинах молекулярных масс, определяемых для одного и того же образца ПБА в двух растворителях, может быть обусловлено не только ассоциацией, но также специфической сольватацией из-за комплексообразования между полимером и растворителем.

Исследование поли-*n*-бензамида (ПБА), одного из новых волокнообразующих полимеров, в аспекте молекулярно-массовых характеристик выполнено рядом авторов [1–5]. Почти все упомянутые исследователи определяли константы в уравнении Марка – Куна – Хаувинка, а также персистентную длину или сегмент Куна, характеризующие равновесную жесткость макромолекулы ПБА. Во всех случаях величины сегмента Куна и константы в названном уравнении свидетельствуют о несомненной принадлежности ПБА к полимерам с повышенной жесткостью. Однако цифровые значения, приводимые разными авторами для указанных величин, имеют значительные различия. Так, для константы *a* приводятся значения 1,85 [1]; 1,64 [2]; 1,08 и 1,7 для низко- и высокомолекулярных объектов соответственно [3]; 1,6±0,02; 1,7 [4], а для сегмента Куна *A* – 2100 Å [4]; 390 [2]; 480 [3]; 800 [5]; 1660 [4].

Достаточно большие различия в цифровых значениях *a* и *A* указывают, как можно предполагать на то, что определение молекулярно-массовых параметров ПБА значительно сложнее, чем в случае многих полимеров. При такой ситуации представляются весьма полезными как новые данные в этом направлении, так и дополнительный анализ ранее полученных сведений.

С учетом этих соображений в настоящей работе предпринят сравнительный анализ характеристической вязкости [η] и молекулярных масс одних и тех же образцов ПБА в двух растворителях – ДМАА и H_2SO_4 .

Объектами исследования служили фракции ПБА, о которых сообщалось ранее [2], а также несколько нефракционированных образцов. В качестве растворителей использовали ДМАА с 3% LiCl и 96%-ную H_2SO_4 . Определение характеристической вязкости проводили с помощью вискозиметра Уббелоде. Молекулярные массы рассчитывали в случае сернокислотных растворов по уравнениям, предложенным в работах [3, 4], а также из кривой зависимости $\lg [\eta] = f \lg M$ [5]. Для ДМАА-систем молекулярные массы определяли по уравнению [2].

Полученные характеристические вязкости и молекулярные массы приведены в табл. 1, данные которой представляют интерес в нескольких аспектах. Прежде всего имеет смысл подробно остановиться на результатах, получающихся при сравнении [η] сернокислотных и диметилацетамидных растворов ПБА. Сравнение показывает, что характеристические вязкости четырех, наиболее низкомолекулярных образцов, довольно

Таблица 1

Данные о молекулярных массах ПБА

[η], дл/г		Молекулярные массы								
в DMAA+ +3% LiCl	в 96%-ной H ₂ SO ₄	расчет по [2], в DMAA, метод Арчи- бальда	СП, **	СП, ***	расчет по [4] в H ₂ SO ₄	СП	расчет по [3] в H ₂ SO ₄	СП	расчет по [5] в H ₂ SO ₄	СП
0,4	0,4	12 600	50	37	5650	48	5250	44	-	-
0,7 *	0,6	17 400	70	52	7250	61	6450	54	-	-
1,0 *	0,9	21 900	88	65	9300	78	8500	71	-	-
1,1	0,9	23 400	94	70	9300	78	8500	71	6300	53
2,0	1,1	33 100	133	99	10 500	87	9570	80	6700	56
2,2	1,4	34 700	139	103	11 800	100	11 000	92	7900	66
2,3	1,5	37 200	149	110	12 900	109	11 500	97	8300	69
2,7	1,6	40 700	164	121	13 200	111	12 100	100	12 000	100
4,1 *	2,6	51 300	203	152	17 400	146	15 100	127	19 900	167

* Нефракционированные образцы.

** Расчет с учетом молекулярной массы звена ПБА, сольватированного одной молекулой растворителя (DMAA+LiCl).

*** Расчет с учетом молекулярной массы звена ПБА, сольватированного двумя молекулами растворителя.

близки. Для остальных образцов $[\eta]$ растворов в DMAA значительно (в большинстве случаев в 1,5 раза) превышает $[\eta]$ сернокислотных растворов. Близость значений $[\eta]$ нескольких образцов ПБА в двух различных растворителях можно рассматривать, прежде всего, как следствие принадлежности ПБА к классу жесткоцепных полимеров, для которых $[\eta]$ мало зависит от природы растворителя [6]. Этот факт является также свидетельством близости форм макромолекул ПБА низкомолекулярной массы в DMAA с 3% LiCl и в H₂SO₄.

Картина, как упомянуто выше, изменяется для образцов со степенью полимеризации (СП) порядка 100 и более: $[\eta]$ в H₂SO₄ становится меньше, чем в DMAA с 3% LiCl. Это означает, что либо макромолекула ПБА в H₂SO₄ оказывается более свернутой по сравнению с раствором в DMAA с 3% LiCl, либо в растворах DMAA с 3% LiCl имеет место ассоциация.

К первому предположению относительно более свернутой макромолекулы ПБА в H₂SO₄ можно прийти, принимая во внимание в соответствии с теорией Флори [7] более высокое значение критической концентрации перехода в жидкокристаллическое состояние растворов полимеров в H₂SO₄, по сравнению с растворами в DMAA. В частности, для ПБА, имеющего характеристическую вязкость 2,2 дл/г в DMAA с 3% LiCl и 1,4 в H₂SO₄, критические концентрации перехода растворов в жидкокристаллическое состояние равны ~ 7 и $\sim 10-11$ вес.% соответственно. Более подробные сведения о форме макромолекул ПБА в растворах дает возможность получить одновременное знание критической концентрации, молекулярной массы и контурной длины макромолекулы ПБА. Так, если для ПБА $[\eta]_{H_2SO_4}=1,4$, то $M=11\ 000$ [3] и СП=92. Контурная длина $L=\lambda^* \cdot SP = 6,4 \text{ \AA} \cdot 92 = 590 \text{ \AA}$. Степень асимметрии макромолекулы-палочки $P = L/d^* = 590/6,6 = 89,5$.

Для раствора ПБА в H₂SO₄ рассматриваемой молекулярной массы критическая концентрация $c^*=11$ (вес.%) или в объемных долях $\phi^* = 0,13$. Зная ϕ^* , можно найти $P_{\text{эф}}$ из уравнения Флори: $\phi^* = 8/P_{\text{эф}}(1-2/P_{\text{эф}})$. $P_{\text{эф}}$ оказывается равной 59. Следовательно, отклонение формы макромолекулы от полностью вытянутой палочки (стержня) в данном случае можно охарактеризовать посредством отношения $\beta = P_{\text{эф}}/P_{\text{палочки}} = 59,0/89,5 \approx 0,7$.

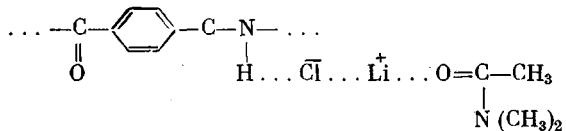
* λ и d из рентгенографического определения.

Иная картина получается для того же образца в растворе ДМАА с 3% LiCl. Степень асимметрии макромолекулы-палочки будет в данном случае той же, т. е. $P_{\text{палочки}}=89,5$. Критическая концентрация перехода в жидкокристаллическое состояние для ПБА с $[\eta]_{\text{DMAA}}=2,2$ составляет 6,5 вес.% и ей соответствовала бы эффективная степень асимметрии макромолекулы в растворе $P_{\text{эфф}}=185$. Такое значение $P_{\text{эфф}}$, приводящее к $\beta=185,0/89,5=2,03$, может указывать либо на ассоциацию макромолекул ПБА в ДМАА с 3% LiCl, либо на процессы специфического взаимодействия полимера с растворителем, не предусмотренные при выводе уравнения Флори [7], что может привести к получению некорректных результатов относительно степени асимметрии. Этот вопрос, касающийся ассоциации и сольватации в системе ПБА – растворитель, заслуживает отдельного рассмотрения и будет рассмотрен в дальнейшем. Здесь же, заканчивая сравнительную оценку характеристических вязкостей растворов ПБА в двух растворителях, следует еще раз подчеркнуть, что различие их становится значительным, начиная с СП~100, т. е. с молекулярной массы ~10 000–12 000. Этот факт можно принять в качестве дополнительного аргумента в пользу того, чтобы молекулярную массу, равную 10 000–12 000, рассматривать в случае ПБА как соответствующую приблизительно молекулярной массе сегмента Куна [3].

Помимо изложенного относительно характеристических вязкостей ПБА в двух растворителях, данные табл. 1 позволяют осуществить сравнительную оценку молекулярных масс, получаемых при использовании двух растворителей.

Из табл. 1 видно, что молекулярные массы, определенные в ДМАА с 3% LiCl по данным седиментации с применением метода Арчибальда, имеют более высокие значения, чем в случае сернокислотных растворов. Такого рода различия молекулярных масс одних и тех же образцов в двух растворителях можно понять, принимая во внимание либо соображение об ассоциации в растворах в ДМАА [4, 8], либо предположение о сольватации.

Не исключая справедливость соображения относительно ассоциации, в то же время представляется не лишенным оснований предположение о специфической сольватации. В частности, в растворе ДМАА с 3% LiCl макромолекулы ПБА, по-видимому, способны присоединять ионы хлора аналогично случаю с поли-*m*-фениленизофталамидом [9]. Отрицательно заряженная макромолекула сольватируется положительно заряженными (за счет присоединения иона лития) молекулами ДМАА [10]. Схематично эти процессы можно представить в следующем виде:



В результате такой сольватации каждая макромолекула ПБА оказывается достаточно прочно связанной с большим числом молекул ДМАА с LiCl.

Если принять, что в условиях седиментации сохраняется сольватированное состояние макромолекул ПБА, то определяемую по методу Арчибальда молекулярную массу следует рассматривать как кажущуюся. Зная ее и молекулярную массу сольватированного звена ПБА, можно рассчитать действительную степень полимеризации. Эти значения СП, приведены в табл. 1.

Сравнивая СП, исследованных образцов в ДМАА с 3% LiCl и СП в H_2SO_4 , можно видеть, что наблюдается достаточно хорошая корреляция СП для первых четырех образцов. Для остальных четырех, относящихся к более высокомолекулярным, расхождения в значениях СП возрастают с уве-

Таблица 2

Расчетные значения λ и d

$v = \frac{[\eta]}{\bar{v}}$	P	M по Арчибалду	СП без учета сольватации	H *	$\lambda = \frac{H}{\text{СП}}$	$d = \frac{H}{P}$
62	27	12 600	106	262	2,5	9,7
108	37	17 400	146	362	2,5	9,8
150	45	21 900	184	445	2,4	9,9
170	50	23 400	197	490	2,5	9,8
340	70	33 100	278	685	2,5	9,8
340	75	34 700	282	730	2,6	9,7
356	77	37 200	313	760	2,4	9,8
418	82	40 700	342	815	2,4	9,9
635	103	51 300	430	1030	2,4	10,0

* $H = (6P^2\bar{v}M/\pi N_A)^{1/2}$, $\bar{v} = 0,645 \text{ см}^3/\text{г}$ определен пикнометрически в ДМАА с 3% LiCl.

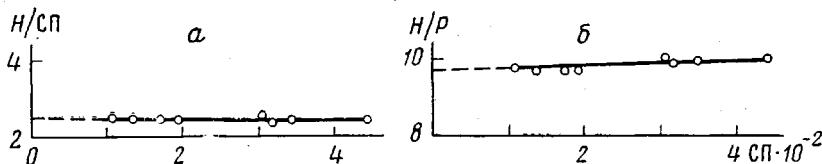
Таблица 3

Расчетные значения молекулярных масс ПБА

$[\eta], \delta\eta/\eta$	$\lg [\eta]$	$v = [\eta]/\bar{v}$	P	$H = Pd$	$H/\lambda = \text{СП}$	$M = 119 \cdot \text{СП}$	$\lg M$
0,4	-0,39	62	27	178	28	3300	3,51
0,7	-0,16	108	37	250	39	4650	3,66
1,0	0	150	45	298	46	5500	3,74
1,1	0,04	170	50	330	51	6120	3,78
2,0	0,30	310	70	460	72	8600	3,93
2,2	0,34	340	75	495	77	9200	3,96
2,3	0,36	356	77	508	79	9450	3,97
2,7	0,43	418	82	542	85	10 100	4,01
4,1	0,61	635	103	680	106	12 600	4,10

личением ММ. Эти расхождения уменьшаются, если при подсчете СП исходить из того, что каждое звено ПБА сольватируется не одной, а двумя молекулами растворителя.

В пользу изложенных представлений о процессах сольватации могут свидетельствовать в известной степени результаты расчета проекции звена λ на ось макромолекулы ПБА и ее диаметра d по известным молекуляр-

Рис. 1. Зависимость параметров $H/\text{СП}$ (a) и H/P (б) от СП

ным массам и модели вытянутого эллипсоида вращения [11]. Результаты такого расчета представлены в табл. 2.

При экстраполяции зависимостей $H/\text{СП}$ и H/P от СП при $\text{СП} \rightarrow 0$ (рис. 1) получаются значения $\lambda_{\text{зв.ПБА}} = 2,5 \text{ \AA}$ и $d_{\text{зв.ПБА}} = 9,7 \text{ \AA}$.

Проекция длины звена ПБА на ось макромолекулы и диаметр цепи были определены ранее из рентгенографических данных [1] и, как упоминалось выше, равняются 6,4 и 6,6 \AA соответственно.

От этих значений существенно отклоняются величины $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$ и $d = 9,7 \text{ \AA}$, что может свидетельствовать в пользу соображений о сольватации [12].

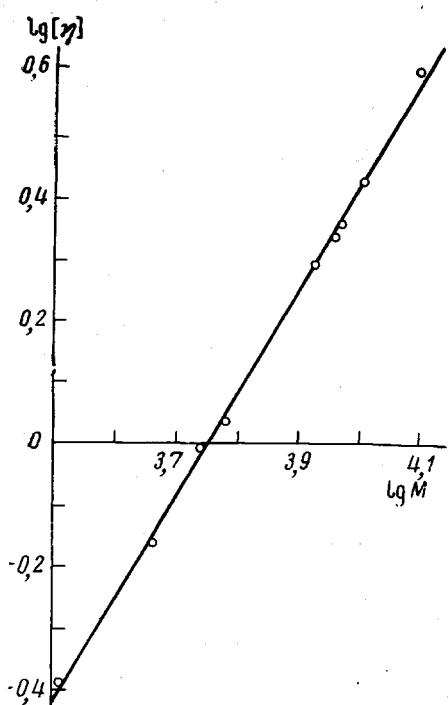


Рис. 2. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$

ров в H_2SO_4 , можно прийти к выводу, что и в растворах ПБА в H_2SO_4 , по-видимому, также происходит сольватация аналогично алифатическим полиамидам [13].

Таким образом, приведенный материал, содержащий непосредственное сопоставление характеристических вязкостей и молекулярных масс ПБА в двух растворителях, наводит на мысль, что в растворах ПБА возможна своеобразная сольватация. С этой спецификой растворенных макромолекул ПБА могут быть связаны различные аномалии, в том числе и в молекулярно-массовых характеристиках.

Кроме того, представленные данные позволяют отметить некоторое различие формы макромолекул ПБА в ДМАА с 3% LiCl и в H_2SO_4 .

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
27 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., Б15, 757, 1973.
2. Г. Е. Прозорова, А. В. Павлов, М. М. Иовлева, Р. В. Антипова, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б18, 111, 1976.
3. J. R. Schaeffgen, V. S. Foldi, F. M. Logullo, V. H. Good, L. M. Gulrich, F. L. Killian, Polymer Preprints, 17, 69, 1976.
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; 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; М. Г. Битовская, С. В. Бушин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., Б18, 588, 1976; В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., А18, 2212, 1976.
5. M. Arpin, C. Strazielle, Makromolek. Chem., 177, 581, 1976.
6. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 426.
7. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73, 1956; J. Macromolec. Sci., B12, 1, 1976.

8. S. P. Papkov, V. G. Kulichihin, V. D. Kalmykova, A. Ya. Malkin, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1753, 1974.
9. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, Высокомолек. соед., Б13, 225, 1971.
10. M. Panar, L. F. Beste, Polymer Preprints, 17, 65, 1976.
11. В. Н. Цвегков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 100, 395.
12. Т. Бойзен, Введение в ультрацентрифугирование, «Мир», 1973, стр. 142.
13. Г. Хонфф, А. Мюллер, Ф. Венгер, Полиамиды, Госхимиздат, 1958, стр. 93.

**ON THE MOLECULAR MASS CHARACTERISTICS
OF POLY-*p*-BENZAMIDE**

Iorleva M. M., Prozorova G. E., Papkov S. P.

Summary

The intrinsic viscosities and molecular masses determined in dimethylacetamide and in concentrated sulfuric acid have been compared for several poly-*p*-benzamide (PBA) samples. It is suggested that the difference in the molecular mass values determined for the same PBA sample in the two solvents can be due not only to association, but also to specific solvation caused by complexing between polymer and solvent.