

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 2

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИЯ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Лавренко П. Н., Окатова О. В.

С помощью новой экспериментальной методики исследована поступательная диффузия молекул поли-*n*-фенилентерефталамида различной молекулярной массы в 96%-ной H_2SO_4 . В разбавленных растворах коэффициенты диффузии D не зависят от концентрации и проявляют высокую чувствительность к длине макромолекулы. Молекулярные массы образцов M , определенные по коэффициентам D с привлечением теории поступательного трения персистентных цепей, практически совпадают с рассчитанными через гидродинамический параметр Цветкова – Кленина, равный $A_0 = 3,78 \cdot 10^{-10}$ эрг/град. Некоторое их отличие от определенных методом двойного лучепреломления в потоке может быть обусловлено полидисперсностью образцов и непостоянством A_0 . В диапазоне исследований $M = (4,5–45) \cdot 10^3$ установлены соотношения, связывающие коэффициенты диффузии D и характеристическую вязкость $[\eta]$ с M : $D = 4,0 \cdot 10^{-5} M^{-0,80}$, $[\eta] = 2,5 \cdot 10^{-5} M^{1,7}$ ($M \leq 10000$) и $[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-2} M^{1,6}$ ($M > 20000$). Совместное рассмотрение диффузионных и вискозиметрических данных приводит к выводу о высокой равновесной жесткости молекул поли-*n*-фенилентерефталамида и близости их гидродинамических свойств в 96%-ной H_2SO_4 к свойствам молекул другого жесткоцепного полимера – поли-*n*-бензамида в этом растворителе.

Исследование динамического двойного лучепреломления в растворах поли-*n*-фенилентерефталамида в концентрированной H_2SO_4 [1] привело к выводу об уникально высокой равновесной жесткости макромолекул этого *n*-арomaticкого полиамида. В настоящей работе исследовали поступательную диффузию молекул поли-*n*-фенилентерефталамида в 96%-ной H_2SO_4 по новой экспериментальной методике, представляющей возможность исследования диффузии полимеров в столь агрессивном растворителе.

Диффузия 11 образцов поли-*n*-фенилентерефталамида, исследованных ранее методами двойного лучепреломления в потоке и вискозиметрии в 96%-ной серной кислоте [1], изучена на поляризационном диффузометре Цветкова [2] при 26° в специальной кювете [3] с фторопластовым вкладышем толщиной 2,0 см. Растворителем служила 96%-ная серная кислота с плотностью 1,84 г/см³ и вязкостью 0,194 пузга при 26°. Растворы приготавливали в течение 3–4 суток. Методика эксперимента и обработка диффузионных кривых были аналогичны описанным ранее [4, 5].

Коэффициенты диффузии D рассчитывали из наклона зависимости дисперсии $\langle \Delta^2 \rangle$ диффузионных кривых от времени, представленных для ряда образцов поли-*n*-фенилентерефталамида на рис. 1. Повторение опытов указало на разброс экспериментальных точек, принятый ниже за погрешность определения D . Для нескольких образцов поли-*n*-фенилентерефталамида наблюдали (рис. 1, б) уменьшение наклона зависимости $\langle \Delta^2 \rangle(t)$ во времени, что может служить указанием на повышенную полидисперсность этих образцов. По площади, ограниченной диффузионной кривой, рассчитан инкремент показателя преломления $\Delta n/\Delta s$ (таблица), среднее значение которого равно $0,26 \pm 0,02$ д.л./г ($\lambda = 5420 \text{ \AA}$).

Стабильность растворов поли-*n*-фенилентерефталамида во времени была проверена таким образом, что один из двух одинаковых растворов

образца 9 был исследован через 100 час., а другой через 2700 час. после приготовления растворов. Совпадение различно обозначенных точек на прямой 9 рис. 1, *a* и площадей под диффузионными кривыми указывает на отсутствие заметных изменений свойств раствора за данный промежуток времени.

Диффузию исследовали в растворах с концентрацией $c=0,07 \text{ г/дл}$. Необходимости проводить экстраполяцию D к $c=0$ не было, так как коэффи-

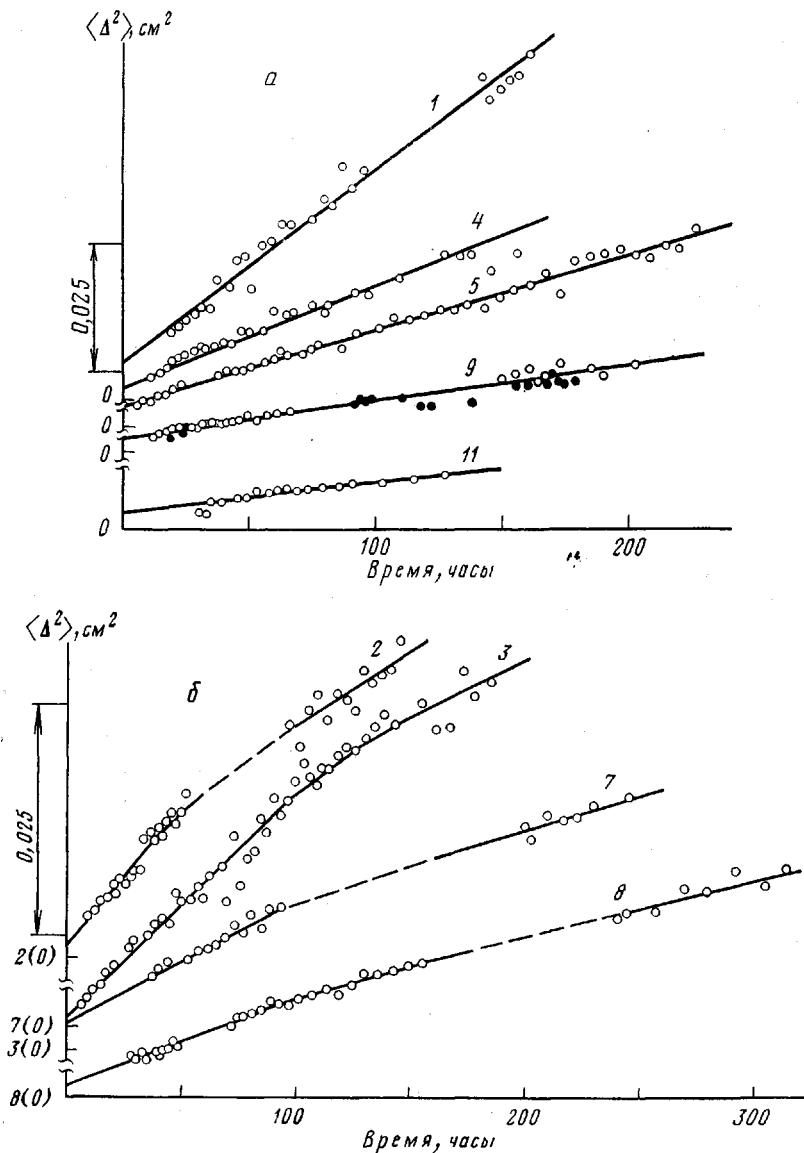


Рис. 1. Зависимость дисперсии диффузионной границы от времени в растворах поли-*n*-фенилентерефталамида в 96%-ной H_2SO_4 при 26° : *a* – образцы 1, 4, 5, 9, 11; *b* – 2, 3, 7, 8

циенты диффузии D макромолекул поли-*n*-фенилентерефталамида в растворах с $c \leq 0,3 \text{ г/дл}$ оказались практически независимыми от c . На рис. 2 представлены значения D в зависимости от средних значений концентрации для образцов 1 и 9. В данной области концентраций, следовательно, коэффициент K_D в уравнении $D=D_0(1+K_Dc)$ практически равен нулю. В то же время второй вироальный коэффициент для сернокислотных рас-

творов поли-*n*-фенилентерефталамида имеет большую величину $(A_2)_{sp} = 0,01$ моль·см³/г², практически не меняющуюся с молекуллярной массой [6].

Значения D разумно коррелируют со значениями характеристических вязкостей этих образцов, приведенных в работе [1]. На рис. 3 представ-

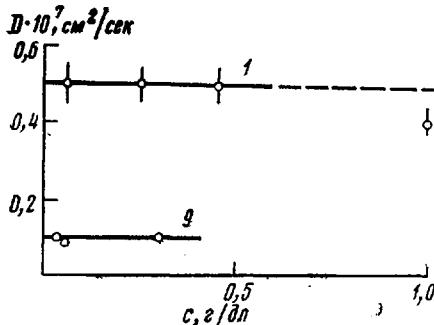


Рис. 2

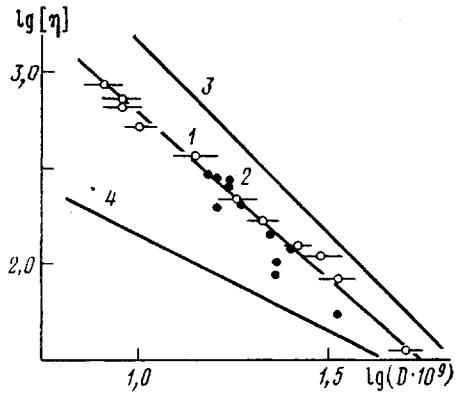


Рис. 3

Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии D для образцов 1 и 9 поли-*n*-фенилентерефталамида в H_2SO_4 . Здесь и на других рисунках длина «усов» у точек соответствует погрешности измерения экспериментальных величин

Рис. 3. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg D$ для поли-*n*-фенилентерефталамида (1) и поли-*n*-бензамида (2) в 96%-ной H_2SO_4 ; 3 – теоретически предсказываемый наклон этой зависимости для палочкообразных макромолекул; 4 – то же для непротекаемых гауссовых клубков

лено соответствие D и $[\eta]$. Для палочкообразных макромолекул наклон этой зависимости должен быть равен $a/b=2$ (прямая 3), для непротекаемых гауссовых клубков $a/b=1$ (прямая 4). Наклон экспериментальной зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg D$ для поли-*n*-фенилентерефталамида (прямая 1)

Гидродинамические характеристики образцов поли-*n*-фенилентерефталамида в 96%-ной серной кислоте при 26°

Образец, №	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек}$	$\Delta n/\Delta c,$ $\partial a/\partial c$	$[\eta]^*, \text{ дж/г}$	$M_D \cdot 10^{-3}$	$M_D \cdot 10^{-3}$	$M_X^* \cdot 10^{-3}$
1	$0,50 \pm 0,05$	0,29	0,35	$4,5 \pm 1$	$3,3 \pm 1$	8,0
2	$0,33 \pm 0,03$	0,29	0,82	$6,5 \pm 2$	$5,5 \pm 1$	12,8
3	$0,30 \pm 0,04$	0,26	1,1	$7,3 \pm 3$	$6,5 \pm 1$	14,3
4	$0,26 \pm 0,02$	0,27	1,3	$8,9 \pm 2$	$7,6 \pm 1$	14,8
5	$0,21 \pm 0,02$	0,28	1,7	$12,5 \pm 3$	$10,3 \pm 1$	18,5
6	$0,18 \pm 0,02$	0,25	2,2	$16,0 \pm 5$	$13,0 \pm 2$	20,6
7	$0,14 \pm 0,03$	0,30	3,7	$19,0 \pm 4$	$17,0 \pm 2$	28,9
8	$0,10 \pm 0,01$	0,20	5,2	$35,0 \pm 15$	$26,0 \pm 3$	37,0
9	$0,09 \pm 0,01$	0,23	6,6	$41,0 \pm 11$	$29,0 \pm 4$	45,0
10	$0,09 \pm 0,01$	0,26	7,3	$37,0 \pm 10$	$29,0 \pm 4$	49,0
11	$0,08 \pm 0,01$	0,25	8,5	$45,0 \pm 13$	$32,0 \pm 3$	57,8

* Данные работы [1].

равен 1,75, что указывает на вытянутую конформацию молекул поли-*n*-фенилентерефталамида. Здесь же приведены экспериментальные точки для поли-*n*-бензамида в 96%-ной H_2SO_4 [5], для которого отношение a/b также высоко и близко к 2. Сходное расположение точек для поли-*n*-фенилентерефталамида и поли-*n*-бензамида на рис. 3 указывает на близость гидродинамических свойств макромолекул данных полимеров в серной кислоте.

При исследовании поли-*n*-бензамида [5] была проиллюстрирована высокая чувствительность коэффициентов диффузии к длине макромолекул таких жесткоцепных полимеров и низкая чувствительность к их равновесной жесткости. Это делает возможным определение молекулярной массы M_w по коэффициентам диффузии с использованием теоретической зависимости $D(M)$ (рис. 4), построенной согласно теории Ямакавы — Фуджи [7]. При ее построении длина сегмента Куна была принята равной $A=1300 \text{ \AA}$ [1], масса мономерного звена $m=119$, его длина $\lambda=6,45 \text{ \AA}$. Использование в качестве первой величины значения 600 \AA приводит

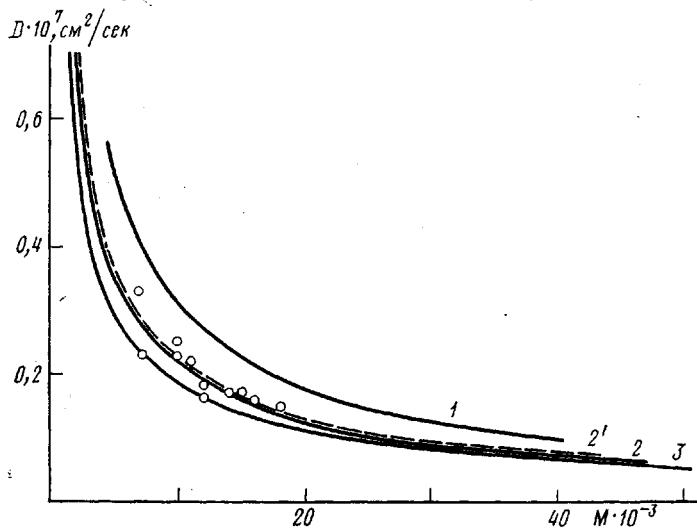


Рис. 4. Зависимость коэффициента поступательной диффузии D молекул ароматических полиамидов $\left(\frac{M}{L} = \frac{m_0}{\lambda} = \frac{119}{6,45} \right)$ в 96%-ной H_2SO_4 ($\eta_0=0,194$ пуз.) от молекулярной массы M , $A=1300 \text{ \AA}$, гидродинамический диаметр цепи $d=1$ (1), 5 (2) и 10 \AA (3); кривая 2' построена при условии, что $A=600 \text{ \AA}$, $d=5 \text{ \AA}$; точки — экспериментальные данные для поли-*n*-бензамида [5]

к пунктирной кривой 2' на рис. 4, незначительно отличающейся от кривой 2. Величина эффективного гидродинамического поперечника цепи 5 \AA выбрана из соображений лучшего совпадения теоретической кривой с экспериментальными точками для поли-*n*-бензамида [5], ароматического полиамида весьма близкой химической структуры.

В последней работе была показана также правомочность расчета молекулярных масс таких жесткоцепных полимеров, как поли-*n*-бензамид, по уравнению $M_{D\eta}=(A_0 T/\eta_0)^3/[\eta] D^3$, причем наилучшее совпадение $M_{D\eta}$ с абсолютными значениями M_w наблюдали при использовании значения гидродинамического параметра Цветкова — Кленина, равного $A_0=-3,78 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$. Рассчитанные подобным образом молекулярные массы $M_{D\eta}$ образцов поли-*n*-фенилентерефталамида согласуются с величинами M_w (таблица) и получаются несколько меньшими, чем $M_{w/s}$, определенные из углов ориентации макромолекул в двойном лучепреломлении в потоке [1]. Последнее может быть связано с различным влиянием полидисперсности образцов на рассчитываемые величины M_w , $M_{D\eta}$ и $M_{w/s}$, а также изменением величины A_0 с уменьшением длины молекул L . Для макромолекул, моделируемых персистентными цилиндрами [7, 8], это

изменение представлено на рис. 5* кривыми 1—7, соответствующими различным диаметрам цилиндра d . Для молекул поли-*n*-фенилентерефталамида отношение d/A близко к 0,005. Согласно кривой 2, параметр A_0 для исследованных образцов принимает значения $(4,1-4,4) \cdot 10^{-10}$ по мере

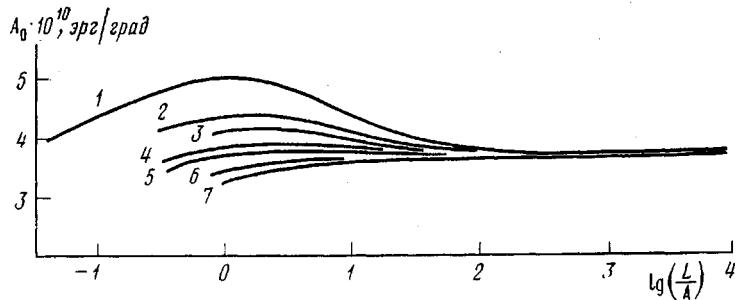


Рис. 5. Изменение гидродинамического параметра Цветкова - Кленина A_0 с изменением контурной длины макромолекулы, предсказываемое теорией Ямакавы - Фуджи [7, 8]; отношение диаметра персистентного цилиндра d к длине статистического сегмента Куна A равно 0,001 (1), 0,005 (2), 0,01 (3), 0,02 (4), 0,03 (5), 0,06 (6) и 0,1 (7)

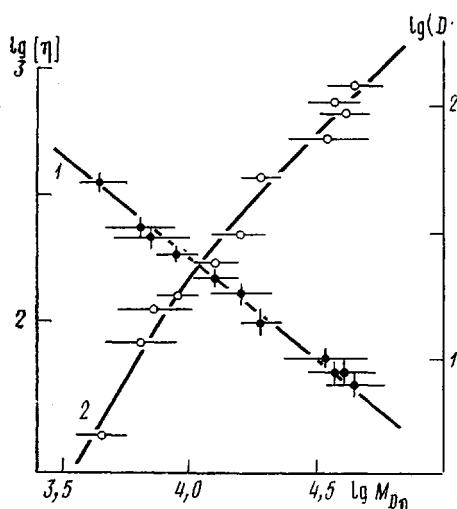


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость $\lg D$ (1) и $\lg [\eta]$ (2) от $\lg M_{D\eta}$ образцов поли-*n*-фенилентерефталамида в 96%-ной H_2SO_4

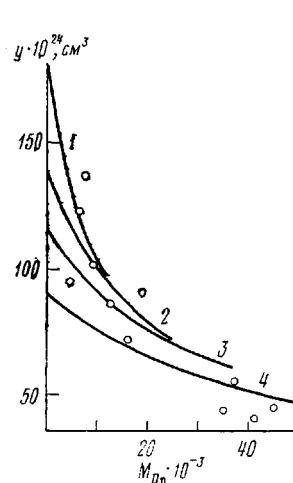


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $y = ([\eta]/M^2)f(L, d)$ от $M_{D\eta}$ для поли-*n*-фенилентерефталамида в 96%-ной H_2SO_4 (точки); теоретические кривые построены для персистентных цепей, сегменты Куна которых содержат 50 (1), 100 (2), 150 (3) и 200 (4) мономерных единиц, остальные пояснения в тексте

увеличения молекулярной массы. Использование этих значений A_0 приводит к увеличению рассчитанных $M_{D\eta}$ на величину от 30 (для низкомолекулярных) до 60% для высокомолекулярных образцов поли-*n*-фенилентерефталамида, что сближает значения $M_{D\eta}$ и $M_{x/g}$ до их практического совпадения.

* Авторы пользуются случаем поблагодарить профессора Х. Ямакаву (университет г. Киото) за любезное предоставление таблиц, использованных при расчете зависимости $A_0(L)$.

Зависимости величин D и $[\eta]$ в 96%-ной H_2SO_4 от M_{Dn} , представленные на рис. 6, описываются уравнениями: $D=4.0 \cdot 10^{-5} M_{Dn}^{-0.80}$; $[\eta]=2.5 \cdot 10^{-5} M_{Dn}^{1.7}$ ($M \leq 10 \cdot 10^3$); $[\eta]=1.7 \cdot 10^{-2} M_{Dn}^{1.0}$ ($M > 20 \cdot 10^3$).

Большие значения показателей степени указывают на высокую равновесную жесткость макромолекул поли-*n*-фенилентерефталамида, оценка которой была проведена согласно методике [9]. На рис. 7 представлено построение зависимости $y = ([\eta]/M^2)f(L, d)$ от M_{Dn} . Выражение функции $f(L, d)$ дано в работе [9]. В пределах разброса экспериментальные точки на рис. 7 удовлетворительно совпадают с теоретическими кривыми 1—3, при построении которых число мономерных единиц в сегменте Куна s варьировалось от 50 до 150. Такая оценка величины s согласуется с данными по двойному лучепреломлению в потоке поли-*n*-фенилентерефталамида [1] и свидетельствует об очень высокой равновесной жесткости молекул данного полимера. На оси ординат зависимости $y(M)$ отсекают величину λ^3 , и из рис. 7 следует, что кривые 1—3 отвечают значениям проекции длины мономерного звена на направление цепи, равным $\lambda=4.8-5.6 \text{ \AA}$.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г. И. Кудрявцеву, А. В. Волохиной, В. Д. Калмыковой за предоставленные образцы поли-*n*-фенилентерефталамида и В. Н. Цветкову за ценные замечания и дискуссию.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Докл. АН СССР, 231, 1373, 1976.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, гл. 5, «Наука», 1964.
3. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, К. С. Хохлов, Приборы и техника эксперимента, 1977, № 5, 208.
4. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Высокомолек. соед., A19, 2640, 1977.
5. М. Г. Битовская, П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Э. П. Астапенко, В. Я. Николаев, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 1966, 1977.
6. M. Arpin, C. Strazielle, Polymer, 18, 591, 1977.
7. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 6, 407, 1973.
8. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 7, 128, 1974.
9. М. Г. Битовская, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 395, 1976.

DIFFUSION OF POLY-*p*-PHENYLENETEREPHTHALAMIDE IN CONCENTRATED SULFURIC ACID

Lavrenko P. N., Okatova O. V.

Summary

The translational diffusion of poly-*p*-phenyleneterephthalamide molecules of different molecular mass in 96% H_2SO_4 has been studied by means of a new experimental technique. In dilute solutions the diffusion coefficients D do not depend on concentration and are very sensitive to the length of macromolecule. The molecular masses of specimens M determined through the coefficients D by using the theory of the translational friction of persistent chains, practically coincide with the calculated ones in terms of the Tsvetkov — Klenin hydrodynamical parameter equal to $A_0=3.78 \cdot 10^{-10} \text{ erg}/\text{deg}$. Their certain difference from those determined by the flow birefringence method can be caused by the polydispersity of specimens and the nonconstancy of A_0 . In the range of the investigated $M=(4.5-45) \cdot 10^3$ the relationships have been found that relate the diffusion coefficients D and the characteristic viscosity $[\eta]$ with $M: D=4.0 \cdot 10^{-5} M^{-0.80}$, $[\eta]=2.5 \cdot 10^{-5} M^{1.7}$ ($M \leq 10000$) and $[\eta]=1.7 \cdot 10^{-2} M^{1.0}$ ($M > 20000$). The combined consideration of the diffusive and viscosimetric data leads to the conclusion about the high equilibrium rigidity of poly-*p*-phenyleneterephthalamide molecules and the closeness of their hydrodynamical properties in 96% H_2SO_4 to the properties of the other rigid-chained polymer — poly-*p*-benzamide in this solvent.