

УДК 541(24+64)

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ
ПОЛИ-(4,4'-ДИФЕНИЛФТАЛЕИН)ТЕРЕФТАЛАМИДА

Некрасов И. К., Хабарова К. Г., Кузьминская С. В.,
Краснов Е. П., Харьков С. Н.

Для фракций поли-(4,4'-дифенилфталеин)терефталамида в интервале молекулярных масс $M=1,28 \cdot 10^4 - 11,1 \cdot 10^4$ определяли характеристические вязкости $[\eta]$ и константы седиментации S_0 в ДМФ и $[\eta]$ в бинарном θ -растворителе (ДМФ : циклогексанол = 60 : 40 вес %). Среднемассовые молекулярные массы M_w поли-(4,4'-дифенилфталеин)терефталамида находили равновесным методом и методом неустановившегося седиментационного равновесия (Арчибальда). Криволинейность логарифмических зависимостей $[\eta]$ от M_w в обоих растворителях свидетельствует о проницаемости макромолекул поли-(4,4'-дифенилфталеин)терефталамида, поэтому для обработки экспериментальных данных использовали теорию Ямакава - Фуджи и получили для «гауссовой» области в ДМФ $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} = 1,48 \cdot 10^{-8}$ см, $A=75\text{А}$, $d=7,5\text{А}$; в θ -растворителе $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} = 1,40 \cdot 10^{-8}$ см, $A=73\text{А}$, $d=7,3\text{А}$; здесь \bar{h}_0^2 - среднеквадратичное расстояние между концами цепи в θ -растворителе, A - длина статистического сегмента Куна, d - диаметр макромолекулы. Фактор заторможенности вращения поли-(4,4'-дифенилфталеин)терефталамида $\sigma = (\bar{h}_0^2/\bar{h}_{св}^2)^{1/2} = 1,10 - 1,15$ ($\bar{h}_{св}^2$ - размеры макромолекулы при допущении в свободном вращении вокруг единичных связей в основной цепи). Таким образом, поли-(4,4'-дифенилфталеин)терефталамид по жесткости цепи приближается к целлюлозе.

Ароматические полиамиды представляют собой важный класс гетероцепных полимеров, нашедших практическое применение, например для получения высокопрочных и термостойких волокон [1-4]. Интересными свойствами обладают кардовые полиамиды и ароматические полиамиды с объемными боковыми группами [5, 6]. Однако свойства этих полимеров в растворе и гибкость их цепей еще изучены недостаточно.

При исследовании *para*-замещенных ароматических полиамидов: поли-*n*-бензамида (ПБА) и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), обладающих повышенной жесткостью цепи, экспериментальные данные интерпретировали на основе модели персистентной цепи [7-10]. В частности, для обсуждения гидродинамических характеристик растворов полимеров - характеристической вязкости $[\eta]$ и константы седиментации S_0 (или диффузии) использованы теории Ямакава - Фуджи [11, 12]. Оценки жесткости этих двух полимеров в разных работах значительно отличаются. По мнению авторов работы [13], эти расхождения, возможно, обусловлены предпочтительной сольватацией одного из компонентов в сложных растворителях.

В данной работе методами седиментационного анализа и вискозиметрии исследовали свойства растворов фракций поли-(4,4'-дифенилфталеин)терефталамида (ПФФТА) в ДМФ и бинарном θ -растворителе ДМФ (60 вес. %) - циклогексанол (ЦГЛ) (40 вес. %).

Исходный образец ПФФТА, полученный низкотемпературной поликонденсацией 4,4'-дiamiнодифенилфталеина с дихлорангидридом терефталевой кислоты в диметил-

ацетамиде [14], был расфракционирован методом последовательного осаждения в системе подкисленный HCl ДМФ (растворитель) – этанол (осадитель) на 19 фракций [15].

В работе использовали реактивы марки х.ч., ДМФ предварительно сушили 2 суток над гидридом кальция и перегоняли под вакуумом; ЦГЛ перегоняли при атмосферном давлении.

Парциальный удельный объем \bar{v} ПФФТА в ДМФ определяли пикнометрически. В дальнейшем при расчетах использовали следующие значения величин, определенных при 25°: $\bar{v}=0,697$ мл/г, $\rho_0=0,945$ г/мл, $1 - \bar{v}\rho_0=0,341$; $\eta_0=0,795$ сантипуаз (ρ_0 – плотность, а η_0 – вязкость растворителя ДМФ).

Вязкости растворов определяли в вискозиметрах разбавления, подобранных таким образом, чтобы время истечения растворителя составляло не менее 100 сек., и поэтому не вводили поправку на кинетическую энергию.

Седиментационные опыты проводили на ультрацентрифуге MOM-3170 с оптикой Филлота-Свенссона при $25 \pm 0,1^\circ$. Скорость вращения ротора варьировали в зависимости от концентрации c и M фракций: для равновесной седиментации от 8000 до 20 000 об/мин, для метода неустановившегося седиментационного равновесия (Арчибальда) от 22 000 до 26 000 об/мин, а скоростную седиментацию проводили при 50 000 об/мин.

Эксперименты по равновесной седиментации и методу Арчибальда проводили в двухсекторной ячейке, используя в качестве искусственного дна этилсиликоксановую жидкость (ПЭС-5). Это обстоятельство позволило в опытах по равновесной седиментации работать с тонкими столбиками раствора – не более 1,5–2 мл. Диффузионные опыты проводили путем наслаивания растворителя на раствор при 6000–8000 об/мин. Для всех методов седиментационного анализа для каждой фракции ПФФТА опыты проводили при 4–6 концентрациях.

Детальное описание обработки фотоснимков и расчетов приведено в работах [16–18]. Формулы расчетов содержатся в руководствах [19–22] и поэтому здесь опущены.

Состав бинарного θ -растворителя ДМФ – ЦГЛ находили аналогично [17, 23].

Результаты экспериментов приведены в табл. 1. Здесь k_s – коэффициент, характеризующий концентрационную зависимость коэффициентов седиментации в соответствии с соотношением Гралена [22]; $M_{s\eta}$ – молекулярная масса, рассчитанная по $[\eta]$ и S_0 в ДМФ при стандартном значении инварианта $P^{-1}\Phi^{1/2}=2,5 \cdot 10^6$ (P – константа трения, Φ – постоянная Флори) [22].

Фракции ПФФТА оказались довольно полидисперсными, для них M_z/M_w изменяется в пределах 1,4–2,4; подробно о фракционировании и фракциях ПФФТА сообщено в работе [15].

За основу построения графиков и зависимостей принимали значения $M_{равн}$, значения $M_{Арч}$ и $M_{s\eta}$ играли подсобную роль.

По данным табл. 1 на рис. 1 и 2 построены логарифмические зависимости $[\eta]$ и S_0 от M_w . Если зависимость $S_0(M)$ может быть представлена в удобной форме

$$S_0=1,87 \cdot 10^{-2} M_w^{0,45}, \quad (1)$$

то зависимости $[\eta]$ от M_w криволинейны для обоих растворителей и не могут быть выражены в виде формулы Марка-Куна.

Криволинейность функции $[\eta](M)$ свидетельствует о том, что макромолекулы ПФФТА развернуты в растворе и проницаемы для растворителя [24]. Как уже упоминалось, в этом случае макромолекулу необходимо моделировать червеобразной (персистентной) цепью, характеризующейся контурной длиной L и величиной статистического сегмента Куна A (или персистентной длиной $A/2$) [7–12].

Как справедливо указывают авторы работ [11, 12], при этом возникает затруднение, обусловленное тем обстоятельством, что в общем случае связь между M и L неизвестна, за исключением таких макромолекул, как, например, ДНК и лестничные полимеры, имеющих жесткие локальные конформации. Коэффициент пропорциональности в соотношении между M и L – масса на единицу длины цепи

$$M=M_L L \quad (2)$$

Гидродинамические параметры и молекулярные массы фракций ПФФТА

Фракция, №	$[\eta]_{\text{ДМФ}}$	S_0	k_s	$[\eta]_{\theta}$	$M_{\text{равн}}$	$M_{\text{Арч}}$	$M_{\text{ст}}$
1	1,90	3,60	3,08	1,73	11,1	11,8	11,7
2	1,59	3,12	2,24	1,61	8,70	7,95	8,62
3	1,46	2,88	2,19	1,33	—	—	7,33
4	1,30	2,54	1,38	1,19	5,89	5,25	5,72
5	1,16	—	—	—	—	5,0	—
6	1,13	—	—	1,0	—	—	—
7	1,07	—	—	1,0	4,35	4,37	—
8	1,01	2,18	1,00	1,06	—	—	4,01
9	0,98	2,16	0,88	0,96	3,85	3,16	3,89
10	0,88	2,12	0,66	0,85	—	—	3,59
11	0,80	1,99	0	—	—	—	3,11
12	0,74	1,91	0	—	—	—	2,82
13	0,72	1,70	0	0,76	2,94	—	2,33
14	0,59	—	—	0,54	—	—	—
15	0,46	—	—	0,42	1,74	—	—
16	0,50	1,57	0	—	—	—	1,72
17	0,42	—	—	0,26	—	—	—
18	0,32	—	—	0,17	1,28	1,25	—
19	0,16	—	—	—	—	—	—

для гибкоцепных полимеров может быть рассчитан лишь для определенных конформаций макромолекулы. В работе [11] предложен метод определения M_L по зависимостям $[\eta]$ и S_0 от M ; этот способ был применен в данной работе, о чем будет сказано подробно ниже.

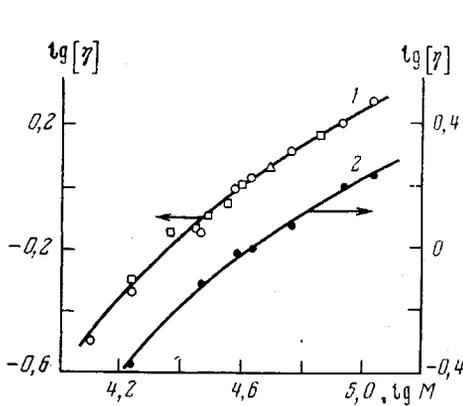


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ фракций ПФФТА в ДМФ (1) и в θ -растворителе ДМФ (60%) — ЦГЛ (40%) (2)

Здесь и на других рисунках кружки соответствуют молекулярной массе, определенной равновесным способом $M_{\text{равн}}$, треугольники — молекулярной массе, определенной методом Арчиальда $M_{\text{Арч}}$, и квадраты — $M_{\text{ст}}$

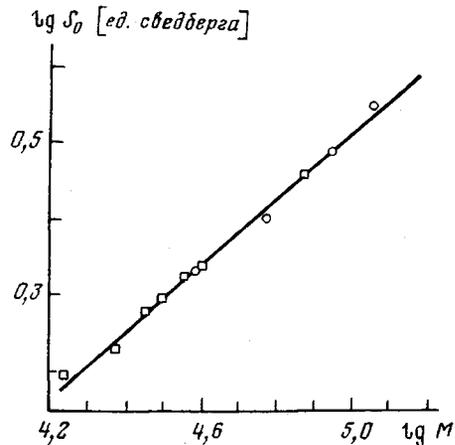


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg S_0$ от $\lg M$ фракций ПФФТА в ДМФ

Кроме того, следует обратить внимание еще на одно важное обстоятельство. Молекулярные массы полимера, определенные абсолютными методами (а к ним относятся и седиментационные методы, использованные в данной работе), не зависят от характера взаимодействия молекул простого (одинарного) растворителя со звеньями макромолекулы в отличие от поведения в многокомпонентных растворителях, когда значения молеку-

лярных масс искажаются вследствие предпочтительной сорбции одного из компонентов [13, 22, 25]. То же самое можно сказать о значениях $[\eta]$ и S_0 образца полимера, макромолекулы которого состоят из большого числа сегментов Куна (гауссов клубок). Гидродинамические свойства такого клубка хорошо моделируются непроницаемым для растворителя эллипсоидом [22]; при этом несущественно, принадлежит ли молекулы растворителя

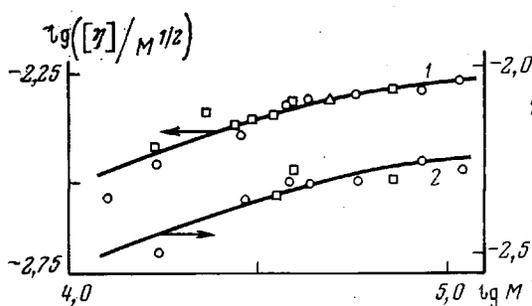


Рис. 3. Зависимость $\lg([\eta]M^{-1/2})$ от $\lg M$ фракций ПФТА, функция $\Gamma_1(L, d)$ (сплошные линии) в ДМФ (1) и в θ -растворителе (2)

сольватной «шубе» макромолекулярной цепи или находятся в объеме, занимаемом клубком в растворе.

Иное дело проницаемые для растворителя макромолекулы, гидродинамическое поведение которых зависит от характера взаимодействия молекул растворителя со звеньями макромолекулы и определяется не только размерами цепи, но и ее толщиной d [11, 12, 26], которая в свою очередь не является чисто конфигурационным параметром. Таким образом, в этом случае параметры M_L и d могут

характеризовать сольватацию цепей полимера молекулами растворителя [26].

Теория Ямакава — Фуджи [11, 12] дает возможность одновременного нахождения M_L , A и d по $[\eta]$ или S_0 по следующим соотношениям:

$$\lg([\eta]M^{-1/2}) = -\gamma - \Gamma_1(L_r, d_r) \quad (3)$$

$$\lg\left[B\left(\frac{1-\bar{v}\rho_0}{\eta_0}\right)^3 S_0^{-3} M^{3/2}\right] = -\gamma - \Gamma_2(L_r, d_r), \quad (4)$$

где $[\eta]$ измеряется в $\text{дл}/\text{г}$, S_0 — в ед. сведберга , индекс r указывает на то, что значения L и d отнесены к длине сегмента Куна A , $B = 9,826 \cdot 10^{-14}$

$$\gamma = (3/2) \lg(M_L/A) - 21,458 \quad (5)$$

Функции Γ_1 и Γ_2 определяются следующим образом:

$$\Gamma_1(L_r, d_r) = \lg(\Phi_\infty/\Phi) \quad (6)$$

$$\Gamma_2(L_r, d_r) = 3 \lg(3\pi\eta_0 L_r^{3/2}/A_1 f), \quad (7)$$

где Φ — текущее, а Φ_∞ — предельное значение константы Флори ($\Phi_\infty = 2,87 \cdot 10^{23}$), $A_1 = 1,843$, а f — приведенный коэффициент поступательного трения. Γ_1 и Γ_2 вычисляются по табличным значениям Φ [11] и f для подходящего значения d и совмещаются с экспериментальными точками, вычисленными по левым частям уравнений (3) и (4) (рис. 3). Величина смещения кривых Γ_1 и Γ_2 по оси ординат γ , а по оси абсцисс — δ

$$\delta = \lg(M_L A) \quad (8)$$

Значения M_L и A определяются по формулам (5) и (8), что дает возможность рассчитать неприведенное значение d (табл. 2).

В работе [27] теория Ямакава — Фуджи сформулирована в виде, удобном для применения в «гауссовой» области при известном значении M_L

$$M/[\eta] = F_\eta + G_\eta M^{1/2} \quad (9)$$

$$G_\eta = (\Phi_\infty)^{-1} (A/M_L)^{-3/2}; \quad F_\eta = G_\eta (M_L A)^{1/2} F_0 \quad (10)$$

$$F_0 = -1,23 - 1,97 \ln d, \quad (11)$$

$$M/f = S_0 \eta_0 / (1 - \bar{v} \rho_0) = F_f + G_f M^{1/2} \quad (12)$$

$$G_f = 1,843 (3\pi N_A)^{-1} (A/M_L)^{-1/2}; \quad F_f = F_1 M_L / (3\pi N_A) \quad (13)$$

$$F_1 = -1,06 - \ln d_r, \quad (14)$$

где N_A — число Авогадро, остальные обозначения прежние.

В соответствии с основными соотношениями (9) и (12) на рис. 4 и 5 изображены зависимости $M/[\eta]$ и S_0 от $M^{1/2}$. На рис. 4 заметно искривление зависимостей и переход с повышением M в «гауссову» область, характеризующуюся прямолинейным графиком. По интерцептам и наклонам

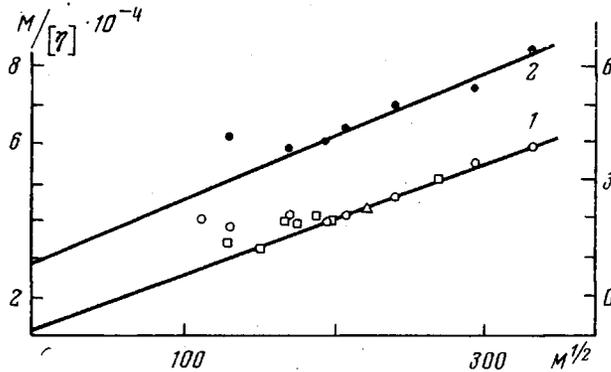


Рис. 4. Зависимость $M/[\eta]$ от $M^{1/2}$ фракций ПФФТА в ДМФ (1) и в θ -растворителе (2)

этих прямых и значению M_L , предварительно найденному основным методом, рассчитывались значения A и d (табл. 2).

Как следует из данных табл. 2, экспериментальные значения параметра M_L заметно превосходят значение $M_L = 28,6$, рассчитанное для транс-конфигурации цепи ПФФТА, что указывает, по-видимому, на сольватацию цепей. Об этом же свидетельствуют значения молекулярного диаметра d цепей ПФФТА, заметно превышающих геометрическое значение поперечника макромолекулы [28].

Величина сегмента Куна в пределах 62—80 Å свидетельствует о заметной жесткости цепи ПФФТА, приближающейся к жесткости некоторых полиарилатов [29] и целлюлозы [30, 31]. Очевидно, жесткость ПФФТА

Таблица 2

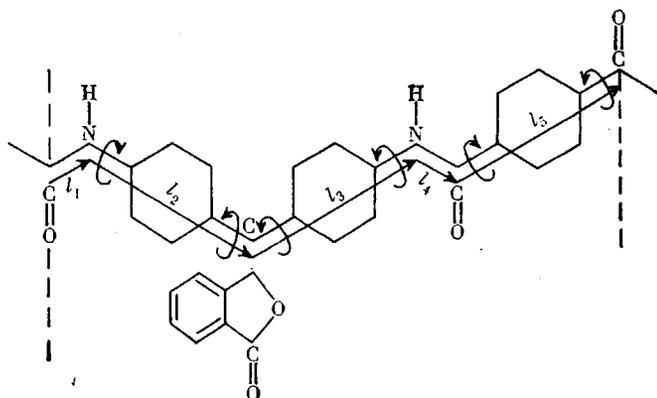
Молекулярные параметры ПФФТА

Величина	Растворитель	M_L^*	A	d	$(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} **$	σ
Теория Ямакава-Фуджи [11]						
$[\eta]$	ДМФ	34,2	75	7,5	1,48	1,13
То же	ДМФ-ЦГЛ	37	73	7,3	1,40	1,08
Модификация теории Ямакава-Фуджи по работе [27]						
$[\eta]$	ДМФ	34,2	62	14	1,35	1,04
То же	ДМФ-ЦГЛ	37	62	18	1,30	1
S_0	ДМФ	34,2	80	7,2	1,53	1,17

* Все размерности даны в ангстремах и дальтонах.

** Значения параметра относятся к «гауссовой» области.

связана с *para*-ароматической структурой ее цепи [7], схематическое изображение которой приведено ниже.



Для определения параметра торможения $\sigma = (\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{св}^2)^{1/2}$ необходимо рассчитать размеры цепочки ПФТА $\bar{h}_{св}^2$ при допущении о свободном вращении вокруг единичных связей в основной цепи. Для расчета $\bar{h}_{св}^2$ реальная цепь заменяется векторами, изображенными на схеме. Расчетная формула, матрицы вращения приведены в монографиях [32, 33]; углы, длины

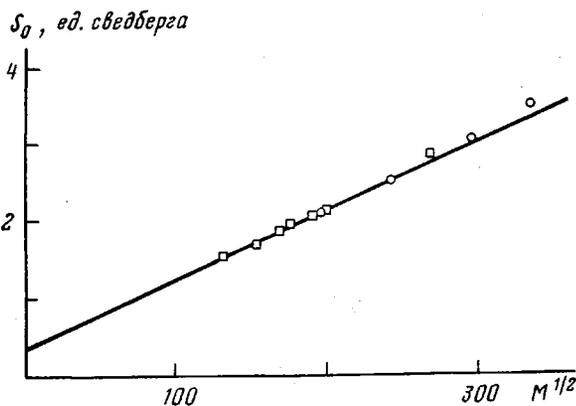


Рис. 5. Зависимость S_0 от $M^{1/2}$ фракции ПФТА в ДМФ

связей и векторов аналогичны использованным в работе [17]. Вычисления выполнены на ЭВМ «Наири-К» при допущении об отсутствии вращения (полной заторможенности) вокруг амидной связи; получено $(\bar{h}_{св}^2 / M)^{1/2} = 1,30$.

Значения параметра σ оказались близки к единице (табл. 2), что свидетельствует не столько о полной свободе вращения в цепи ПФТА, сколько о существовании для *para*-ароматических структур симметричных эквиэнергетических минимумов [7, 34].

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических волокон

Поступила в редакцию
18 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
2. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1975.
3. G. Alfonso, E. Bianchi, Polymer Preprints, 18, 179, 1977.
4. Г. И. Кудрявцев, Т. И. Шейн, Химич. волокна, 1978, № 2, 5.
5. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973.
6. Е. П. Краснов, Докторская диссертация, МГУ им. М. В. Ломоносова, 1976.

7. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А19, 2171, 1977.
8. M. Arpin, C. Strazielle, Polymer, 18, 591, 1977.
9. J. R. Schaejgen, V. S. Foldi, F. M. Logullo, V. H. Good, L. W. Gulrich, F. L. Killian, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 17, 69, 1976.
10. Г. Е. Прозорова, А. В. Павлов, М. М. Иовлева, Р. В. Антипова, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б18, 111, 1976.
11. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 7, 128, 1974.
12. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 6, 407, 1973.
13. М. М. Иовлева, Г. Е. Прозорова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А20, 672, 1978.
14. Е. П. Краснов, С. Н. Харьков, Е. А. Воробьев, Р. Н. Грибов, В. С. Захаров, Л. П. Гречушникова, Химич. волокна, 1972, № 3, 12.
15. И. К. Некрасов, А. М. Кулакова, С. В. Кузьминская, К. Г. Хабарова, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед. А22, № 2, 1980.
16. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А13, 1707, 1971.
17. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, С. Н. Харьков, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед., А14, 866, 1972.
18. И. К. Некрасов, А. М. Кулакова, Высокомолек. соед., А19, 654, 1977.
19. Т. Боуэн, Введение в ультрацентрифугирование, «Мир», 1973.
20. С. Н. Червенка, A Manual of Methods for the Analytical Ultracentrifuge. Spinco Division of Beckman Instruments, Palo Alto, California, 1970.
21. H.-G. Elias, Ultracentrifugen — Methoden, Beckman Instruments, GmbH, München, 1961.
22. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
23. G. Talamini, G. Vidotto, Makromolek. Chem., 110, 111, 1967.
24. U. Bianchi, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1759, 1968.
25. Е. А. Бектуров, Тройные полимерные системы в растворах, «Наука», Алма-Ата, 1975.
26. T. E. Helminiak, G. C. Berry, Polymer Preprints, 18, 152, 1977.
27. J. Kovář, I. Fortelný, M. Bohdanecký, Makromolec. Chem., 178, 2375, 1977.
28. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., Б18, 19, 1976.
29. С. А. Павлова, В. В. Коршак, Л. В. Дубровина, Г. И. Тимофеева, Высокомолек. соед., А9, 2624, 1967.
30. D. Henley, Arkiv kemi, 18, 327, 1962.
31. С. Я. Любина, С. И. Клеин, И. А. Стремлина, А. В. Троицкая, А. К. Хрипунов, Э. У. Уринов, Высокомолек. соед., А19, 244, 1977.
32. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
33. Т. М. Бириштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
34. Т. М. Бириштейн, Высокомолек. соед., А19, 54, 1977.

**HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF SOLUTIONS AND MOLECULAR
PARAMETERS OF POLY-(4,4'-DIPHENYLPHTHALEIN)TEREPHTHALAMIDE**

**Nekrasov I. K., Khabarova K. G., Kuz'minskaya S. V., Krasnov Ye. P.,
Khar'kov S. N.**

Summary

Within molecular mass interval $M=1,28 \cdot 10^4 - 11,1 \cdot 10^4$ for fractions of poly-(4,4'-diphenylphthalein)terephthalamide (PPPA), the intrinsic viscosities $[\eta]$ in binar θ -solvent (60:40 weight % DMF: cyclohexanol) as well as the sedimentation constanta S_0 in DMF have been determined. Mass average molecular masses M_w of PPPA were found by the equilibrium method and by the Archibald's method of unsteady sedimentation equilibrium. A curvilinearity of logarithmic dependences $[\eta]$ upon M_w for the both solvents testifies a permeability of the PPPA macromolecules, therefore the treatment of the experimental data needed employing of the Yamakawa — Fujii's theory, and within «Haussian» region it was found for DMF: $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} = 1,48 \cdot 10^{-8}$ cm, $A = 75$ Å $d = 7,5$ Å and for the θ -solvent: $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} = 1,40 \cdot 10^{-8}$ cm, $A = 73$ Å, $d = 7,3$ Å (where \bar{h}_0^2 is the root mean square of chain end-to-end distance in θ -solvent, A is the length of Kuhn's statistical segment, d is diameter of the macromolecule). The rotation hindering factor for the PPPA is $\sigma = (\bar{h}_0^2/\bar{h}_f^2) = 1,10 - 1,15$ (here \bar{h}_f^2 is the macromolecule size under assumption about of free rotation around the unit bonds in the main chain). Thus, PPPA is close to cellulose from the viewpoint of the chain rigidity.