

УДК 541.64 : 535.557

**ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ
ПОЛИ-(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ**

Магарик С. Я., Тимофеева Г. Э., Бессонов М. И.

Исследовано динамическое двойное лучепреломление растворов поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты в интервале молекулярных масс от $4 \cdot 10^2$ (макромерное звено) до $4,7 \cdot 10^4$. По предельной величине приведенного двойного лучепреломления оценена длина статистического сегмента $A = 38 \cdot 10^{-8}$ см. Экспериментально найденная зависимость двойного лучепреломления от длины макромолекул не может быть количественно объяснена существующими однопараметрическими теориями, основанными на модели персистентной нити. Фрагменты, образующиеся при деструкции этого полимера, имеют строение, практически тождественное со строением исходных макромолекул.

Исследования растворов поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты (ПАК ПМ) — полимера, широко используемого в качестве формполимера при производстве полимида материалов — привели к заключению [1—4] о значительной гибкости цепей этого полимера. Этот вывод был сделан на основании определения размеров макромолекул фактически только по измерениям характеристической вязкости $[\eta]$. Поэтому представлялось весьма полезным независимое определение невозмущенных размеров, т. е. гибкости макромолекул, с помощью другого экспериментального метода. В настоящей работе это осуществлено методом динамического двойного лучепреломления.

С другой стороны, ПАК ПМ является достаточно удобным объектом для экспериментального исследования зависимости динамического двойного лучепреломления от длины макромолекулы L , так как гомологический ряд макромолекул мог быть легко получен естественной деструкцией полимера во времени. При этом одновременно открывается возможность проверить идентичность строения фрагментов деструкции и исходных макромолекул.

Исследовали два непереосажденных образца ПАК ПМ: один лабораторного, другой промышленного приготовления. Оба полимера получали гетерогенной поликонденсацией диаминодифенилового эфира с диангидридом пиromеллитовой кислоты в ДМФ при исходной концентрации $c=0,1$ г./мл. Для дальнейших исследований раствор разбавляли ДМФ до концентрации $c=0,02$ г./мл. Хранение раствора при комнатной температуре сопровождается деструкцией полиамидокислоты [5], что и было использовано для получения фракций ПАК ПМ. Последняя из них получена через 510 суток после приготовления исходного раствора. Проверка по ИК-спектрам показала, что степень имидизации в ней не превышала 20%. Образец наименьшей молекулярной массы — индивидуальное вещество *n*-дифениламид пиromеллитовой кислоты — отличается от макромерного звена ПАК ПМ отсутствием только одного атома кислорода и имеет молекулярную массу $M=404$.

Относительные вязкости растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Остwalda со временем истечения ДМФ 66,6 с. Динамическое двойное лучепреломление измеряли в приборе со внутренним ротором по методике [6]. Основные параметры динамооптиметра: ширина зазора — 0,033 см, длина ротора (толщина двоякогрелемлющего слоя) — 4 см. Разность хода эллиптического компенсатора $22,4 \cdot 10^{-7}$ см. Все измерения проводили при температуре 22°. Вязкость ДМФ $\eta_0=0,805 \cdot 10^{-2}$ пуз.

показатель преломления $n=1,427$.

Для определения молекулярной массы использовали уравнение

$$[\eta] = KM^a, \quad (1)$$

где величины $K=1,1 \cdot 10^{-2}$, $a=0,91$ получены по измерениям светорассеяния и вязкости растворов непереосажденного полимера, синтезированного в ДМФ [4]. Для определения молекулярной массы полимеров ниже $14 \cdot 10^3$ (граница применимости формулы (1)) использовали результаты работы [7]. В ней постулируется, что дальнейшее действие начинается проявляться только после достижения макромолекулой длины равной N_0 сегментов Куна. Тогда ММ более коротких макромолекул может быть найдена по формуле

$$[\eta] = K_0 M^{0.5}, \quad (2)$$

где

$$K_0 = (KN_0^{a-0.5} \Phi^{(1-2a)/3} (M/L)^{2a-1})^{3/(4-2a)}, \quad (3)$$

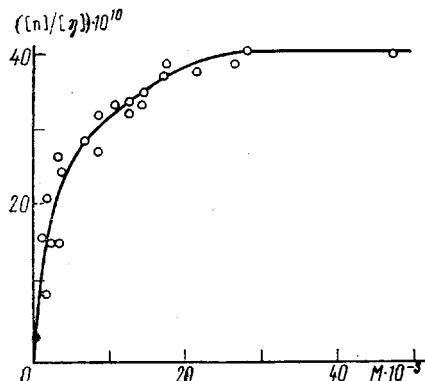


Рис. 1. Зависимость приведенного двойного лучепреломления $([n]/[\eta])$ от молекулярной массы ПАК ПМ. Здесь и на рис. 2 черная точка соответствует n -дифениламиду пиromеллитовой кислоты

ент скорости потока, η — вязкость раствора) во всех случаях изображалась прямой линией, проходящей через начало координат, что позволило найти величины приведенного динамического двойного лучепреломления $[n]/[\eta]=\Delta n/g(\eta-\eta_0)$, отложенные на оси ординат рис. 1. При определении величины Δn вычитали двойное лучепреломление ДМФ (Δn), с учетом того, что значение $(\Delta n/g)_0 \eta_0^{-1}=0,51 \cdot 10^{-10}$.

Как видно из рис. 1, приведенное двойное лучепреломление достигает насыщения для наиболее высокомолекулярных фракций. Это означает, что эффектом макроформы можно пренебречь, несмотря на значительную величину инкремента показателя преломления $(dn/dc)=0,198$. Действительно, величина эффекта макроформы [6]

$$\frac{[n]_f}{[\eta]} = \frac{0,232 \Phi (n^2+2)^2 (dn/dc)^2 M}{\pi N_A R T n [\eta]} \quad (4)$$

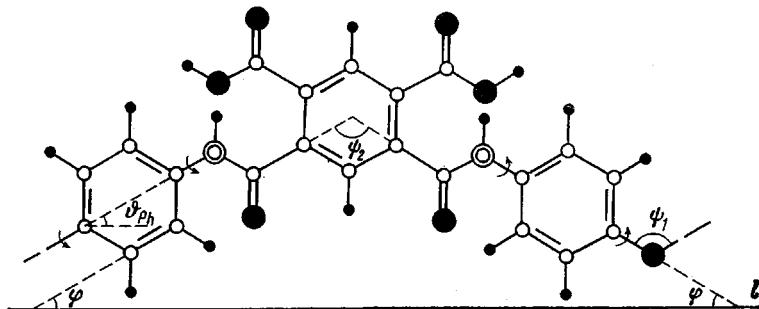
из-за малости молекулярных масс полимера невелика ($0,7 \cdot 10^{-10}$ для образца с наибольшей M) и составляет лишь незначительную долю от предельного значения приведенного двойного лучепреломления $([n]/[\eta])_{M \rightarrow \infty}=41 \cdot 10^{-10}$.

Поэтому предельное значение $[n]/[\eta]$ складывается из собственной анизотропии и эффекта микроформы [6] и может быть представлено в виде

$$\left(\frac{[n]}{[\eta]} \right)_{M \rightarrow \infty} = A \frac{(n^2+2)^2}{45 n R T \lambda} \left(4 \pi N_A (\Delta a) + \frac{\rho (dn/dc)^2 M_0 (L_2 - L_1)_s}{\pi} \right) \quad (5)$$

В формулах (4) и (5) введены следующие обозначения: ρ — плотность полимера, R — газовая постоянная, N_A — число Авогадро, T — абсолютная температура, $(L_2 - L_1)_s$ — функция формы сегмента, A — длина статистического сегмента Куна, (Δa) — оптическая анизотропия мономерного звена в осях полностью вытянутой конформации.

Ниже представлена схема повторяющегося участка цепи в полностью вытянутой плоской конформации, использованная при расчете величины $(\Delta a) = \sum_i (\Delta a)_i$, где $(\Delta a)_i$ — вклад i -й связи или группы



(\mathbf{l} — направление цепи главных валентностей; ϑ_i — угол между направлением связи и \mathbf{l} ; φ — угол между осью мономерного звена и \mathbf{l} ; ψ_1 и ψ_2 — углы, по которым происходит поворот цепи).

Значения углов φ между осью полимерной цепи и осями мономерного звена, а также углов между связями приняты на основании рентгенографических данных [9, 10]. Валентный угол $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}$ (угол ψ_1 , по которому происходит поворот цепи) равен 120° . Это несущественно (для наших расчетов) отличается от 124° — величины, найденной для угла $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}$ в работе [11]. Учитывая, что угол ψ_2 второго сочленения (*meta*-присоединение в диангидридном цикле) также равен 120° , приняли, что оси мономерного звена составляют угол $\varphi=30^\circ$ с направлением оси полимерной цепи. Исходя из этого определяли величины углов ϑ_i между направлением i -й связи и направлением цепи главных валентностей в вытянутой плоской конформации.

Главный вклад в оптическую анизотропию мономерного звена вносят бензольные кольца. Хотя их тензор поляризуемости имеет три главные оси [12], для упрощения считали, что во всех направлениях в плоскости кольца поляризуемость одинакова и равна $\alpha_1=0,5$ $(114,9+117,3) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3 = 116,1 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Поляризуемость в перпендикулярном направлении $\alpha_2 = -59,7 \cdot 10^{-25}$ и $(\Delta\alpha)_{\text{Ph}} = 56,4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. При расчете анизотропии учитывали также возможность вращения бензольных колец, связанных через кислород, вокруг оси, лежащей в плоскости приведенной выше схемы (указано стрелками). Как показало теоретическое рассмотрение [8, 13], оно близко к свободному. Равновесной конформацией для группы $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}$ является «пропеллерная» конформация с поворотом плоскости кольца из плоскости схемы на угол $\delta=30-40^\circ$. Нетрудно показать, что при этих условиях

$$(\Delta a)_{\text{Ph}} = 0,5 (\Delta\alpha)_{\text{Ph}} (3(\cos^2 \vartheta_{\text{Ph}} + \cos^2 \delta - \cos^2 \vartheta_{\text{Ph}} \cos^2 \delta) - 2) \quad (6)$$

Тензор поляризуемости остальных связей имеет аксиальную симметрию. Поэтому расчет их вклада в оптическую анизотропию мономерного звена проведен по формуле

$$(\Delta a)_i = (\Delta\alpha)_i (3 \cos^2 \vartheta_i - 1) / 2, \quad (7)$$

где $(\Delta\alpha)_i$ — разность поляризуемостей i -й связи вдоль нее и в перпендикулярном направлении. Данные о поляризуемости связей взяты из монографии Вукса [12].

Величина оптической анизотропии мономерного звена оказалась равной $(\Delta a) = 160 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Подставив в уравнение (5) это значение, а также значения $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$ и $(L_2 - L_1)_z = 2\pi$ [6], получили величину $A = -38 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Длину статистического сегмента A нашли также и по определенной выше величине $K_0=0,45$. С помощью уравнения

$$A = (K_0/\Phi)^{2/3} (M/L) \quad (8)$$

было получено $A=36 \cdot 10^{-8}$ см.

Таким образом, два экспериментальных метода привели к совпадающей оценке длины статистического сегмента макромолекулы ПАК ПМ.

Полученные значения A определены в пределах 10%-ной погрешности, ибо такова суммарная ошибка применявшихся методов наблюдения.

В работе [4] на основании экстраполяции по методу Штокмайера — Фиксмана получено значение $A=(30 \pm 5) \cdot 10^{-8}$ см и указано, что предвари-

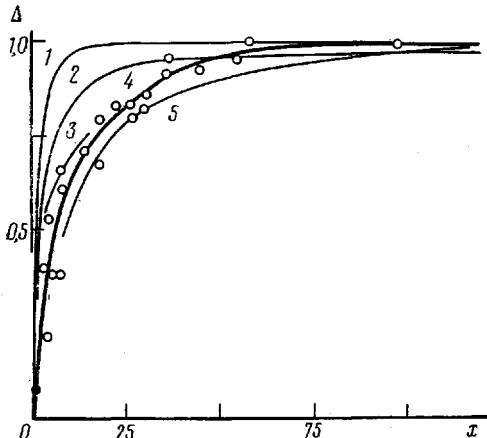


Рис. 2. Зависимость относительного двойного лучепреломления $\Delta = ([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_{x \rightarrow \infty}$ от относительной длины макромолекулы $x = 2L/A$:

1, 2 — теоретические кривые, взятые из работ [14] (1) и [15, 16] (2); 3—5 — экспериментальные кривые для ПС [17] (3), [18, 19] (5) и для ПАК ПМ (4)

тельное переосаждение полимера может в некоторой мере изменить невозмущенные размеры его макромолекул.

Рассмотрим далее зависимость приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ от длины макромолекулы L . Обычно эту зависимость выражают в «нормальных» координатах: относительное двойное лучепреломление $\Delta = ([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_{x \rightarrow \infty}$ рассматривается как функция относительной длины макромолекулы $x = 2L/A = 2M/A(M/L)$. Такое построение выполнено на рис. 2 (кривая 4). Подчеркнем, что здесь впервые для гибкоцепных полимеров получены экспериментальные значения в столь широком интервале изменения Δ : $0,07 \leq \Delta \leq 1$.

Теории [14—16], развитые для персистентной модели, т. е. цепи с непрерывной пространственной кривизной предполагают, что двойное лучепреломление носит ориентационный характер. Теория [14] отличается от двух других выбором модели эквивалентного эллипсоида для определения коэффициента вращательного трения макромолекулы. Совпадение результатов работ [15] и [16] показало, что приведенное двойное лучепреломление не зависит от величины гидродинамического взаимодействия между звенями полимерной цепи. Известно также, что объемные эффекты не влияют на величину $[n]/[\eta]$ [6, 20].

Величину сегмента A по зависимости приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ от длины макромолекулы L обычно определяют подбором масштаба для совпадения экспериментальных и теоретических кривых Δ от $x = 2L/A$. Полученное при этом значение A сравнивают с величинами A , определенными из измерений размеров макромолекул (гидродинамика, светорассеяние). Такое сравнение для жесткоцепных полимеров (длина сегмента Куна несколько сотен ангстрем) обнаружило [14—16] хорошее совпадение. Напротив, применение теории [15] для гибкоцепных полимеров приводит к величинам A , значительно большим, нежели получаемые из опытов по измерению размеров макромолекул [15, 21]. О том же свидетельствует и рис. 2, на котором приведен параметр x , определенный из независимых измерений, а не подбором масштаба. При этом эксперимен-

тальные кривые для ПС и ПАК ПМ лежат значительно ниже теоретических кривых 1 и 2.

В работах [17, 22] для оценки величины A гибкоцепных макромолекул использована формула В. Н. Цветкова [23], основанная на теории фотоупругости ланжеевеновых сеток. Однако эта формула применима лишь при величинах $x \geq 15$ [23], когда отклонение приведенного двойного лучепреломления от предельного незначительно превосходит погрешность эксперимента. Следует отметить, что в этой формуле величина $[n]/[\eta]$ не является функцией единственного параметра x , а зависит также и от характеристической вязкости $[\eta]$. Это, с одной стороны, противоречит экспериментальным данным об отсутствии влияния набухания на величину $[n]/[\eta]$, а с другой — предполагает необходимость привлечения второго параметра для оценки жесткости макромолекул.

Отмечая отсутствие в настоящее время адекватной теории для гибкоцепных макромолекул во всей области изменения x , мы можем, однако, из экспериментальных данных рис. 2 сделать заключение о том, что однозначная связь между Δ и x для гибких (длина сегмента Куна порядка десятков ангстрем) макромолекул разного строения существует. Веским основанием для этого заключения является расположение на общей кривой точки, относящейся к аналогу повторяющегося звена. Кроме того, хотя разброс точек вокруг кривой 4 довольно велик, однако, в ее ходе не наблюдается какой-нибудь тенденции связанной с понижением молекулярной массы.

По нашему мнению, описанная ситуация указывает на два обстоятельства. Во-первых, для описания поведения цепей различной жесткости с помощью единой теории необходимо привлечение второго параметра. Во-вторых, оптическая анизотропия макромолекул любой длины может быть выражена через оптическую анизотропию, приходящуюся на единицу длины цепи, что указывает на практически тождественное строение исходного полимера и образующихся при его деструкции фрагментов, которые можно рассматривать как гомологический ряд макромолекул поли-(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитамидокислоты.

Различия в гомологах могут быть связаны только с концевыми анигидридными (или кислотными) группами и с циклизацией части внутренних амидокислотных групп за счет гидролиза и медленной имидизации, сопровождающих основной процесс спонтанной деструкции ПАК ПМ [5, 24, 25]. Легко оценить, однако, что эти эффекты на величине оптической анизотропии сказываются слабо, основной вклад вносят стабильные фенильные циклы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. M. L. Wallach, J. Polymer Sci., 5, A-2, 653, 1967.
2. B. E. Эскин, И. А. Барановская, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, В. П. Склизкова, Высокомолек. соед., A18, 2362, 1976.
3. Т. М. Бирштейн, В. А. Зубков, И. С. Милевская, В. Е. Эскин, И. А. Барановская, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, В. П. Склизкова, Europ. Polymer J., 13, 375, 1977.
4. М. М. Котон, О. В. Каллистов, В. В. Кудрявцев, В. П. Склизкова, И. Г. Силинская, Высокомолек. соед., A21, 532, 1979.
5. L. W. Frost, J. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
7. P. Munk, M. E. Halbrook, Macromolecules, 9, 441, 1976.
8. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A19, 54, 1977.
9. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 1199, 1972.
10. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, В. А. Васильев, М. А. Дахис, Ю. А. Толкачев, Высокомолек. соед., A17, 1560, 1975.
11. J. Boon, E. P. Magre, Makromolek. Chem., 126, 130, 1969.

12. *M. Ф. Вукс*, Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах, Изд-во ЛГУ, 1977.
13. *B. A. Зубков, T. M. Бирштейн, И. С. Милевская*, Высокомолек. соед., *A16*, 2438, 1974.
14. *B. Н. Цветков*, Докл. АН СССР, *239*, 80, 1978.
15. *Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов*, Докл. АН СССР, *168*, 621, 1966.
16. *J. Shimada, H. Yamakawa*, Macromolecules, *9*, 583, 1976.
17. *B. Н. Цветков, Т. И. Гармонова, Р. П. Станкевич*, Высокомолек. соед., *8*, 980, 1966.
18. *Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева*, Высокомолек. соед., *3*, 1284, 1961.
19. *Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева*, Высокомолек. соед., *7*, 674, 1965.
20. *Ю. Е. Светлов*, Высокомолек. соед., *A19*, 112, 1977.
21. *Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, М. А. Чебишян*, Высокомолек. соед., *A9*, 1071, 1967.
22. *Н. А. Глухов, Т. И. Гармонова, В. С. Сказка, С. В. Бушин, М. Г. Битовская, Л. М. Щербакова*, Высокомолек. соед., *B17*, 579, 1975.
23. *B. Н. Цветков*, Докл. АН СССР, *165*, 360, 1965.
24. *Н. Г. Бельникович, Н. А. Адррова, Л. Н. Коржавин, М. М. Котон, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель*, Высокомолек. соед., *A15*, 1826, 1973.
25. *А. И. Конычев, Н. Г. Бельникович, В. М. Денисов, Л. Н. Коржавин, Н. В. Михайлов, В. Н. Никитин*, Высокомолек. соед., *A16*, 2506, 1974.
-

**DYNAMIC BIREFRINGENCE
OF POLY-(4,4'-OXYDIPHENYLENE)PIROMELLITIC
AMIC ACID SOLUTIONS**

Magarik S. Ya., Timofeeva G. E., Bessonov M. I.

Summary

The dynamic birefringence of poly-(4,4'-oxydiphenylene)piromellitic amic acid solutions has been studied in the molecular masses range from $4 \cdot 10^2$ (monomer unit) up to $4.7 \cdot 10^4$. The value of statistic segment is evaluated by means of the limit value of reduced birefringence and is found to be $38 \cdot 10^{-8}$ cm. The experimental dependence of birefringence on macromolecules length cannot be explained quantitatively by known monoparametric theories based on the persistent thread model. The fragments being formed during the degradation of this polymer have the structure being practically identical with the structure of initial macromolecules.
