

УДК 541.64:535.557

**ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ
И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ
ПОЛИАМИДГИДРАЗИДА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ**

*Погодина Н. В., Старченко Л. В., Хрусталев А. З.,
Цветков В. Н.*

Измерено двойное лучепреломление в потоке, углы ориентации и характеристические вязкости 19 образцов ароматического полиамидгидразида в ДМСО. По молекулярно-массовым зависимостям двойного лучепреломления и коэффициента вращательной диффузии с привлечением оптических и гидродинамических теорий жестких червеобразных цепей определена длина сегмента Куна $A = (250 \pm 30) \cdot 10^{-8}$ см молекул полиамидгидразида. Полученное значение жесткости цепи коррелирует с данными о размерах молекул этого полимера, определенными методами светорассеяния.

Исследования растворов образцов ароматического полиамидгидразида (ПАГ), проведенные гидродинамическими [1], оптическими [2] и электрооптическими [3] методами показали принадлежность его к классу жесткоцепных полимеров. Следующим существенным результатом явилось определение в широком диапазоне средневесовых значений ММ образцов ПАГ методом светорассеяния [4]. В той же работе были получены количественные данные по равновесной жесткости молекул ПАГ путем непосредственного определения размеров молекул по асимметрии углового рассеяния. В связи с этим целесообразно проведение дальнейшего исследования двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) в растворах ПАГ, расширив полимергомологический ряд изучаемых образцов, а также улучшив технику измерений ДЛП и, в особенности, углов ориентации.

Исследовали 19 образцов ПАГ, охарактеризованных по M_w , определенным в работе [4] методом светорассеяния.

Измерения ДЛП были выполнены на фотоэлектрической установке [5, 6] в титановом динамооптиметре с внутренним ротором, высота ротора по ходу светового луча 3 см, величина зазора 0,016 см. Растворителем служил ДМСО с плотностью $\rho = 1,1$ г/см³, вязкостью $\eta_0 = 2,2 \cdot 10^{-2}$ г/см·с и показателем преломления $n = 1,477$. Вискозиметрические данные получены с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда со временем истечения растворителя $t_0 = 59,2$ с, температура опытов 21°.

Значения характеристических вязкостей $[\eta]$ для всех образцов ПАГ приведены в таблице. Там же содержатся средневесовые значения ММ, определенные для исследованных образцов ПАГ в работе [4] методом светорассеяния; представлены

также значения постоянных Максвелла $[n] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{gc\eta_0}$, определенных экстраполяцией величин $\Delta n/(gc\eta_0)$ на область $c \rightarrow 0$, и величины приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$.

Особое внимание было уделено возможно более точному измерению углов ориентации. Использование модуляции эллиптической поляризации света и фотоэлектрической регистрации эффекта позволило охарактеризовать по углам ориентации образцы ПАГ в значительно расширенном диапазоне ММ. На рис. 1 представлены зависимости углов ориентации χ от градиента скорости g при минимальных использованных концентрациях. Концентрационные зависимости $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ для всех исследованных образцов приведены на рис. 2, а значения характеристических углов

ориентации $[\chi/g] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left(\frac{\chi}{g} \right)$ содержатся в таблице.

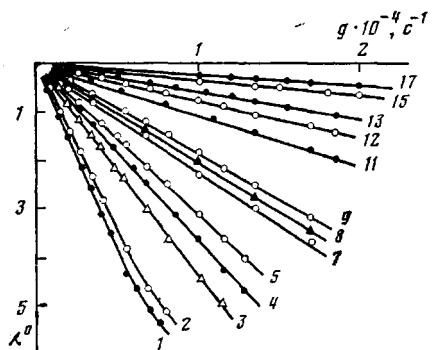


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость углов ориентации χ от градиента скорости g при минимальных использованных концентрациях c . Минимальные концентрации лежат в пределах $0,02 \cdot 10^{-2}$ (для образца 1) – $0,5 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (образец 17). Здесь и на рис. 2 цифры соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 2. Зависимость величин $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ от концентрации c

По величинам $[\chi/g]$, а также с использованием ММ, полученных абсолютным методом светорассеяния, по формуле

$$\left[\frac{\chi}{g} \right] = GM \frac{[\eta]_{\eta_0}}{RT}$$

были определены экспериментальные значения коэффициентов G , приведенные в таблице и представленные на рис. 3 в зависимости от M_w . Из рис. 3 следует, что это соотношение (с теоретическим значением для кинетически жестких молекул $G=0,63$ [7]) оправдывается экспериментально для ПАГ в области $M > 10^4$. Возрастание экспериментальных значений G в низкомолекулярной области $M < 10^4$ (рис. 3) является, по-видимому, следствием молекулярно-весовой полидисперсности, роль которой

Гидродинамические и оптические характеристики молекул ПАГ в ДМСО

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$M_w \cdot 10^{-4}$, г/моль	$[\eta] \cdot 10^2$, г ⁻² ·см ⁴ ·с ²	$[\eta] \cdot 10^{10}$, г ⁻¹ ·см ⁴	$\left[\frac{\chi}{g} \right] \cdot 10^4$, с	G_w	$D_r \cdot 10^{-8}$, с ⁻¹
1	$6,0 \pm 0,3$	4,77	1550 ± 50	260 ± 10	$1,34 \pm 0,05$	0,52	6,22
2	$6,0 \pm 0,3$	4,77	1550 ± 50	260 ± 10	$1,28 \pm 0,05$	0,50	6,52
3	$4,2 \pm 0,2$	3,15	1000 ± 50	250 ± 10	$0,75 \pm 0,02$	0,62	11,4
4	$3,9 \pm 0,2$	3,05	980 ± 30	250 ± 10	$0,65 \pm 0,02$	0,60	12,8
5	$3,7 \pm 0,2$	3,20	930 ± 30	250 ± 10	$0,55 \pm 0,02$	0,51	15,1
6	$3,4 \pm 0,2$	2,33	820 ± 20	240 ± 10	$0,52 \pm 0,02$	0,73	16,0
7	$3,2 \pm 0,2$	2,45	770 ± 20	240 ± 10	$0,40 \pm 0,02$	0,57	20,8
8	$2,8 \pm 0,3$	2,18	670 ± 20	240 ± 10	$0,36 \pm 0,02$	0,62	23,2
9	$2,5 \pm 0,3$	1,82	580 ± 20	235 ± 10	$0,30 \pm 0,02$	0,70	27,8
10	$2,2 \pm 0,3$	1,55	530 ± 20	230 ± 10	$0,186 \pm 0,005$	0,60	44,8
11	$1,95 \pm 0,15$	1,45	430 ± 10	225 ± 10	$0,175 \pm 0,005$	0,66	47,5
12	$1,7 \pm 0,1$	1,37	380 ± 10	220 ± 10	$0,134 \pm 0,005$	0,64	62,2
13	$1,2 \pm 0,1$	0,97	250 ± 10	205 ± 10	$0,090 \pm 0,005$	0,85	92,5
14	$0,95 \pm 0,05$	0,84	175 ± 7	185 ± 10	$0,062 \pm 0,008$	0,90	134
15	$0,85 \pm 0,05$	0,95	150 ± 7	175 ± 10	$0,06 \pm 0,01$	0,82	139
16	$0,60 \pm 0,05$	0,62	95 ± 7	158 ± 5	$0,04 \pm 0,01$	1,20	208
17	$0,55 \pm 0,05$	0,60	85 ± 5	155 ± 5	$0,04 \pm 0,01$	1,37	208
18	$0,32 \pm 0,03$	0,36	45 ± 5	137 ± 5	—	—	—
19	$0,28 \pm 0,03$	0,363	38 ± 2	135 ± 5	—	—	—

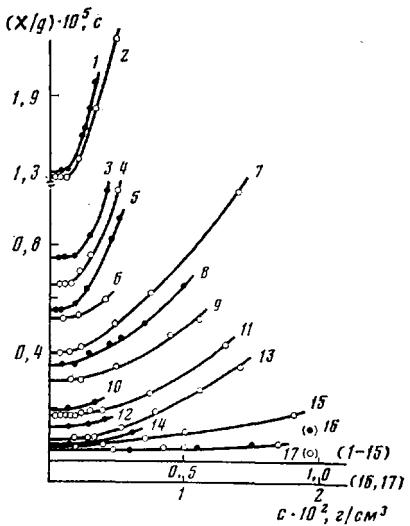


Рис. 2

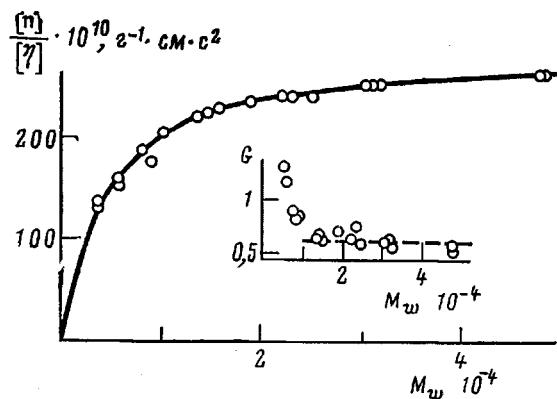


Рис. 3. Зависимость приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ и коэффициента G от молекулярной массы M_w

возрастает с уменьшением $[\chi/g]$. Аналогичный ход экспериментальной зависимости $G=f(M)$ неоднократно отмечали ранее и для других ароматических полимеров [8–11].

Для количественного определения параметров оптической анизотропии и жесткости молекул ПАГ использовали построение в координатах [12] $[n]/[\chi/g]=f([n]/[\eta])$, выполненное для образцов ПАГ на рис. 4. Согласно теории [12], точки ложатся на прямую, имеющую наклон B_0/BM_0S и отсекающую на оси абсцисс отрезок, равный $([n]/[\eta])_\infty=B\Delta aS$, где $([n]/[\eta])_\infty$ — предельное значение приведенного ДЛП в гауссовой области, Δa и M_0 — оптическая анизотропия и молекулярная масса мономерного звена, S — число мономерных звеньев в сегменте Куна.

Используя величину отрезка по оси абсцисс, полученного экстраполяцией $([n]/[\eta])_\infty=280 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{s}^2$, и значение наклона прямой, равное $4,65 \cdot 10^{10} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, находим $\Delta a=(200 \pm 15) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и $S=16,5 \pm 1,5$. С учетом длины проекции периода идентичности на направление вытянутой цепи ПАГ $\lambda=15 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [1, 2] получаем длину сегмента Куна $A=\lambda S=(250 \pm 20) \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Молекулярные параметры цепи ПАГ Δa и S были оценены также по зависимости приведенного ДЛП $[n]/[\eta]$ от ММ, представленной на рис. 3. Сплошная кривая (рис. 3) построена по теории [12] согласно уравнению

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{3}{5} B \Delta a S (1 - e^{-5x/6}) \frac{\langle h^4 \rangle}{\langle h^2 \rangle^2}$$

Здесь $\langle h^2 \rangle$ и $\langle h^4 \rangle$ — второй и четвертый моменты распределения по величинам h в ансамбле червеобразных цепей. Соответствие экспериментальных данных теоретической зависимости достигается при $\Delta a=(200 \pm 20) \times 10^{-25} \text{ см}^3$ и $S=17 \pm 2$, что соответствует длине сегмента Куна $A=(260 \pm 25) \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Полученные результаты хорошо согласуются с величинами Δa и S , определенными по зависимости $[n]/[\chi/g]=f([n]/[\eta])$ (рис. 4).

Количественные данные по углам ориентации $[\chi/g]$ позволяют использовать одну из главных гидродинамических характеристик молекулы — коэффициент ее вращательной диффузии $D_r=1/12[\chi/g]$ для определения жесткости цепи ПАГ. На рис. 5 выполнено построение зависимости $\eta_0 D_r M_w^2 / kT = f(\sqrt{M_w})$. Необходимые для этой цели значения ММ определяли по $[\eta]$ с использованием уравнений

$$[\eta] = 0,65 \cdot 10^{-3} M_w^{1,3} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \quad \text{при } 3,6 \cdot 10^3 < M_w < 18 \cdot 10^3$$

$$[\eta] = 12,4 \cdot 10^{-3} M_w^{1,0} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \quad \text{при } 18 \cdot 10^3 < M_w < 48 \cdot 10^3,$$

полученных в работе [4]. Такой способ определения M_w уменьшает экспериментальный разброс точек при построении зависимости рис. 5, где ММ входят во второй степени.

Точками на рис. 5 представлены экспериментальные данные. Сплошная прямая соответствует следующему уравнению, вытекающему из гидродинамической теории вращательного трения жестких червеобразных цепей [13] достаточно большой длины ($L \gg A$)

$$\frac{\eta_0 D_r M^2}{kT} = 0,72 \left[\left(\frac{M_0}{\lambda^2 S} \right)^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{M_0}{\lambda} \right)^2 \frac{1}{\lambda S} 0,884 \left(\ln \frac{\lambda S}{d} - 1,43 \right) \right]$$

Экспериментальные точки (рис. 5) соответствуют теоретической прямой, наклон которой, согласно этому уравнению, приводит к длине сегмента Куна $A = (240 \pm 30)$ Å.

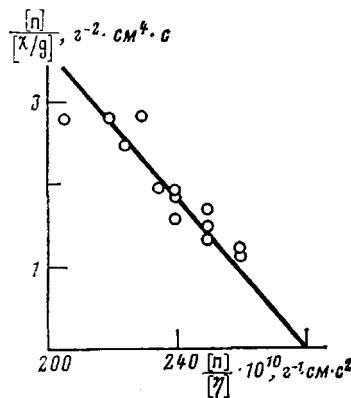


Рис. 4

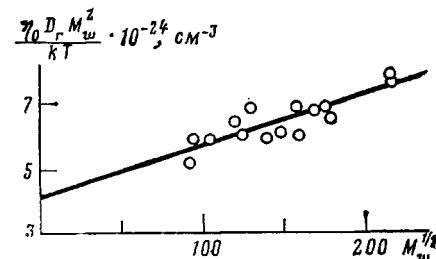


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $[n]/[\chi/g]$ от $[n]/[\eta]$. Прямая проведена по методу наименьших квадратов

Рис. 5. Зависимость $\eta_0 D_r M_w^2 / kT$ от $M_w^{1/2}$. Прямая проведена по методу наименьших квадратов

Таким образом, полученная из данных по ДЛП оценка жесткости макромолекул ПАГ приводит к среднему значению длины сегмента Куна для этого полимера $A = (250 \pm 30)$ Å. Это значение хорошо коррелирует с величиной A , найденной из измерений среторассеяния в растворах тех же образцов ПАГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Астапенко Э. П., Окатова О. В., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 320.
2. Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Михайлова Н. А., Волохина А. В., Калмыкова В. Д. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 191.
3. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 9.
4. Цветков В. Н., Цепелевич С. О. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1906.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
6. Пеньков С. Н., Степаненко В. Э. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, № 4, с. 156.
7. Chaeffey Ch. J. chim. phys., 1966, v. 63, № 1, p. 139.
8. Цветков В. Н., Михайлова Н. А., Новаковский В. Б., Волохина А. В., Раскина А. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1028.
9. Штеникова И. Н., Пекер Т. В., Гармонова Т. И., Колбина Г. Ф., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2510.

10. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Пожицки К. С., Калмыкова В. Д., Кулличихина Т. А., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2185.
11. Tsvetkov V. N., Pogodina N. V., Starchenko L. V. Europ. Polymer J., 1983, v. 19, № 9, p. 841.
12. Цветков В. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 3, с. 670.
13. Hearst J. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 5, p. 1062.

Институт физики при Ленинградском
государственном университете
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
31.I.1983

FLOW BIREFRINGENCE AND CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF POLYAMIDEHYDRAZIDE MOLECULES IN DIMETHYLSULFOXIDE

*Pogodina N. V., Starchenko L. V., Khrustalev A. Z.,
Tsvetkov V. N.*

Summary

Flow birefringence, angles of orientation and intrinsic viscosities of 19 samples of aromatic polyamidehydrazide in DMSO have been measured. From molecular-mass dependences of birefringence and of the coefficient of rotational diffusion in combination with optical and hydrodynamic theories of rigid worm-like chains the length of Kuhn segment $A = (250 \pm 30) \cdot 10^{-8}$ cm of polyamidehydrazide molecules is determined. The obtained value of rigidity of the chain correlates with data about dimensions of this polymer obtained by light scattering method.