

УДК 541.64:543.544

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИ-(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ

*Виленчик Л. З., Склизкова В. П., Теникова Т. Б.,
Бельникович Н. Г., Нестеров В. В., Кудрявцев В. В.,
Беленький Б. Г., Френкель С. Я., Котон М. М.*

Методом жидкостной хроматографии получены средние молекулярные характеристики растворов поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты в интервале ММ $2 \cdot 10^4$ – $2,25 \cdot 10^6$. Получено аналитическое выражение, связывающее константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка с такими макромолекулярными параметрами, как длина статистического сегмента Куна, масса мономерного звена и длина его проекции на направление вытянутой *транс*-цепи.

Многочисленные исследования растворов полиамидокислот (ПАК) методами светорассеяния, вискозиметрии и хроматографии [1–5] показали сложность работы с полимерами этого класса. Их отличает наличие полизелектролитных эффектов, чувствительность размеров макромолекул к микропримесям, присутствующим в растворителе, достаточно быстрая деструкция и т. п. Перечисленные особенности должны обязательно приниматься во внимание при определении любых физических характеристик ПАК.

В данной работе методами жидкостной хроматографии и вискозиметрии исследовали растворы поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты. В отличие от предыдущих исследований применяли новый элюент, исключающий полизелектролитное набухание [6], хроматографическая колонка была наполнена кремнеземным сорбентом [7], с высокой точностью обеспечивающим линейную калибровочную зависимость времен удерживания от логарифмов гидродинамических размеров макромолекул в диапазоне $5 \cdot 10^{-8}$ – $150 \cdot 10^{-8}$ см, а область изменения ММ изучаемых ПАК была вдвое шире, чем ранее: $2 \cdot 10^4 \leq M \leq 2,25 \cdot 10^6$. Как и в работе [8], элюент представлял собой ДМФА с добавками [6], но добавки были выбраны другими и число их стало меньше, что сделало элюент более простым и надежным в употреблении. Методика приготовления растворов ПАК для вязкостных и хроматографических измерений была унифицирована. Все опыты проводили при 20° . Хроматограммы образцов снимали в начале вискозиметрического эксперимента и по его окончании. Полученные результаты усредняли, чем по мере возможности учитывали деструкцию макромолекул. Характеристическую вязкость находили по стандартной методике в вискозиметре Уббелоде. Хроматографический эксперимент проводили на хроматографе ХЖ-1304 с использованием спектрофотометрического детектора, регистрирующего оптическую плотность при $\lambda=254$ нм, и высокоэффективной хроматографической колонки длиной 30 см и внутренним диаметром 0,4 см с эффективностью 7000 теоретических тарелок, откалиброванной по ПС-стандартам фирмы «Вотерс». При этом для построения универсальной калибровки по размерам макромолекул предварительно были найдены значения констант в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для образцов ПС в используемом элюенте: $a=0,59$, $K_n=3,96 \cdot 10^{-4}$ дL/g.

Соответствующие константы для образцов ПАК были рассчитаны с использованием этих значений по стандартной методике на основании

вискозиметрических и хроматографических данных [9]. Полученные для них значения оказались разными в зависимости от диапазона исследованных ММ. В области $2 \cdot 10^4 \leq M \leq 6 \cdot 10^4$ было найдено $a=0,80$ и $K_n=0,257 \cdot 10^{-3}$ дл/г, а в области $6 \cdot 10^4 \leq M \leq 2,25 \cdot 10^5$ $a=0,73$ и $K_n=0,513 \cdot 10^{-3}$ дл/г.

Подобную бифуркацию гидродинамических свойств молекул ПАК можно объяснить изменением проницаемости макромолекул с ростом их ММ. Можно полагать, что в данном элюенте при 20° макромолекулярные клубки ПАК частично проницаемы вплоть до $M \sim 6 \cdot 10^4$ и становятся непроницаемыми при более высоких значениях ММ. Такое предположение

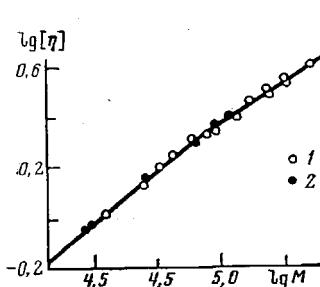


Рис. 1

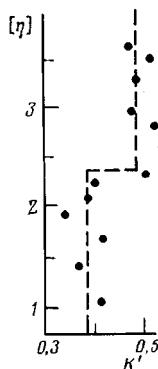


Рис. 2

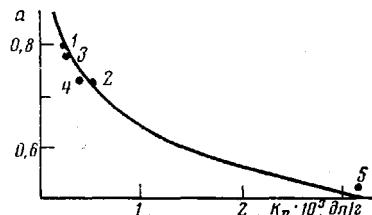


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ от M_w для ПАК в ДМФА по данным хроматографии (1) и светорассеяния [10] (2)

Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ от константы Хаггинса для ПАК в ДМФА

Рис. 3. Взаимосвязь констант a и K_n для растворов ПАК в различных растворителях: ДМФА (образцы с $M_w \leq 6 \cdot 10^4$ (1)), ДМФА (образцы с $M_w > 6 \cdot 10^4$ (2), N-метилпирролидон (3), ДМАА (4), ДМСО (5)). Сплошная кривая – теоретический расчет по уравнению (4)

согласуется с данными работы [10], где для молекул ПАК было обнаружено заметное изменение гидродинамического инварианта в области ММ до $6 \cdot 10^4$ (что свидетельствует о частичной проницаемости клубков в данной области).

Отмеченная бифуркация не могла быть замечена в ранее проводившихся исследованиях растворов ПАК [2, 8], так как в них средневесовая масса не превышала $(1,3-1,5) \cdot 10^5$. Что же касается экспериментальных данных в области ММ до $1,5 \cdot 10^5$, то полученная в настоящей работе зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы ПАК хорошо согласуется с результатами, ранее опубликованными в литературе [10]. Из рис. 1 видно, что полученная зависимость находится в хорошем соответствии с данными метода светорассеяния [10].

Следует отметить, что изменение наклона функции $\lg [\eta]=f(\lg M)$ в области $M \sim 6 \cdot 10^4$ должно сопровождаться также и изменением константы K' в уравнении Хаггинса $\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + K' c [\eta]^2$, где $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость раствора, c – его концентрация.

Действительно, из опыта известно, что сумма значений K' и a остается примерно постоянной вне зависимости от качества растворителя: с увеличением одной из этих величин другая обычно уменьшается. Из рис. 2 видно, что значения K' в области $M < 6 \cdot 10^4$ и $M > 6 \cdot 10^4$ сосредоточены около разных средних величин, и значения $a=0,80$ и $a=0,73$, различающиеся между собой на 0,07, на основании вискозиметрических данных можно сопоставить со значениями K'_1 и K'_2 , различающимися также на 0,07.

В таблице собраны значения характеристических вязкостей и средних ММ изученных образцов ПАК. В пределах погрешности эксперимента индекс полидисперсности образцов (M_w/M_n) составляет $2 \pm 0,15$.

Значения $[\eta]$ и M_w исследованных образцов ПАК-ПМ

$[\eta]$	$M_w \cdot 10^{-4}$						
1,07	3,42	2,10	7,10	2,55	11,56	3,25	15,20
1,37	4,85	2,20	8,84	2,90	12,40	3,50	17,86
1,63	5,67	2,25	9,55	2,92	13,06	3,60	17,87
1,82	6,59	2,10	7,66	3,20	15,28	4,20	22,60

Для отношения M_z/M_n получается величина $3 \pm 0,20$. Все изученные образцы характеризуются наиболее вероятным распределением по ММ

$$\rho_n(M) = \frac{1}{M_n} \exp(-M/M_n) \quad (1)$$

Из уравнения (1) нетрудно увидеть, что при калибровке¹, линейной по $\lg M$,

$$\lg M = c_1 - c_2 t \quad (2)$$

максимумы хроматограмм $F(t)$ полимерных образцов с распределением (1) приходятся на \bar{M}_w

$$F(t) = c_2 (M^2/M_n^2) \exp(-M/M_n)$$

$$F(t) = F_{\max} \text{ при } M = 2M_n = M_w$$

Это существенно упрощает интерпретацию хроматограмм ПАК, образцы которых получены использованным в данной работе методом [3].

Знание констант уравнения Марка – Куна – Хаувинка для ПАК позволяет рассчитать длину статистического сегмента А макромолекул. Это можно сделать либо с помощью известного графического приближения Штокмайера – Фиксмана [11], либо аналитическим путем. В последнем случае из уравнений Флори – Фокса [12]

$$[\eta] = \Phi(h, \varepsilon) [(NA^2)^{1/2}/M] \alpha^3$$

и Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = K_\eta M^\alpha$$

можно получить

$$A = \left(\frac{K_\eta}{\Phi(h, \varepsilon)} \right)^{1/(2-\alpha)} \left(\frac{M_0}{\lambda_0} \right)^{(1+\alpha)/(2-\alpha)} \quad (3)$$

Здесь N – число статистических сегментов в макромолекуле, α – коэффициент набухания $\alpha \approx N^{1/2}$, ε и h – параметры, характеризующие соответственно качество растворителя $\varepsilon = (2a-1)/3$ и величину гидродинамического взаимодействия макромолекулярных сегментов.

При выводе уравнения (3) учитывали равенства $NA = \lambda_0 z$, $M = M_0 z$, где z – число мономерных единиц в макромолекуле; λ_0 – проекция мономерного звена на направление вытянутой транс-цепи; M_0 – молекулярная масса звена.

При вычислениях предполагали, что гидродинамическое взаимодействие в макромолекулах ПАК достаточно велико ($h > 10$) и константу Флори можно рассчитывать, исходя из приближения Птицына – Эйнера [13]

$$\Phi(h, \varepsilon) \approx \Phi(\varepsilon) = \Phi_0 (1 - 2,63\varepsilon + 2,86\varepsilon^2),$$

где Φ_0 – значение Φ в θ -условиях.

Подстановка в уравнение (3) всех входящих в него параметров (для ПАК $\lambda_0 = 15,9 \cdot 10^{-8}$ см, $M_0 = 418$) дает в области $M > 6 \cdot 10^{-4}$ величину $A = 31,92 \text{ \AA}$, т. е. $A \approx 2\lambda_0$.

Отсюда для константы K_η в θ -условиях найдем

$$K_\eta = \Phi(\varepsilon) (\lambda_0/M_0)^{(1+\alpha)} A^{(2-\alpha)} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ дL/g при } \alpha = 0,5 \quad (4)$$

¹ c_1 и c_2 в уравнении (2) – коэффициенты калибровочной зависимости для данной хроматографической системы (определяются экспериментально).

Очевидно, что уравнение (4) устанавливает связь между константами α и K_n , зависящую от значений A , λ_0 и M_0 . Для растворов ПАК эта связь представлена на рис. 3. Видно хорошее согласие теоретической зависимости (4) с экспериментальными данными (точки на рис. 3) для ПАК в различных растворителях, полученными на основании исследований ПАК методами светорассеяния [10] и жидкостной хроматографии. Таким образом, жидкостная хроматография наряду с традиционными методами исследования позволяет достаточно полно охарактеризовать физические свойства ПАК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е., Барановская И. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П. Высокомолек. соед. А., 1976, т. 18, № 10, с. 2362.
2. Wallach W. L. J. Polymer Sci. A-2, 1967, v. 5, № 4, p. 653.
3. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П., Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Белен'кий Б. Г., Колегов В. И. Журн. прикл. химии, 1976, т. 49, № 2, с. 387.
4. Колегов В. И., Слизкова В. П., Кудрявцев В. В., Белен'кий Б. Г., Френкель С. Я., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 4, с. 848.
5. Нефедов П. П., Лазарева М. А., Белен'кий Б. Г., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, с. 389.
6. Кевер Е. Е., Ганкина Э. С., Белен'кий Б. Г., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П., Котон М. М. А. с. 994980 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1983, № 5, с. 191.
7. Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Жмакина Т. П., Нестеров В. В., Красиков В. Д., Белен'кий Б. Г. А. с. 1037938 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1983, № 32, с. 18.
8. Нефедов П. П., Лазарева М. А., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П., Белен'кий Б. Г. А. с. 495604 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1975, № 46, с. 114.
9. Белен'кий Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
10. Каллистов О. В., Светлов Ю. Е., Силинская И. Г., Старцева Т. А., Слизкова В. П., Кудрявцев В. В., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 2, с. 396.
11. Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, № 1, p. 137.
12. Tschoegl N. W. Polymer Preprints, 1974, v. 15, № 1, p. 7.
13. Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е. Журн. техн. физики, 1959, т. 29, № 9, с. 1117.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.VIII.1983

CHROMATOGRAPHIC STUDY OF SOLUTIONS OF POLY-(4,4'-OXYDIPHENYLENE) PYROMELLITAMID ACID

VILENCHIK L. Z., SKLIZKOVA V. P., TENNIKOVA T. B.,
BEL'NIKEVICH N. G., NESTEROV V. V., KUDRYAVTSEV V. V.,
BELEN'KII B. G., FRENKEL' S. Ya., KOTON M. M.

Summary

Average molecular characteristics of solutions of poly-(4,4'-oxydiphenylene) pyromellitamid acid in the $2 \cdot 10^4$ - $2.25 \cdot 10^5$ MM range have been obtained by liquid chromatography method. The analytical expression relating the constants of Mark-Kuhn-Hawink equation with such macromolecular parameters as the length of Kuhn segment, mass of the monomer unit and the length of its projection onto the direction of elongated trans-chain was derived.