

УДК 541.64:539.199:532.72

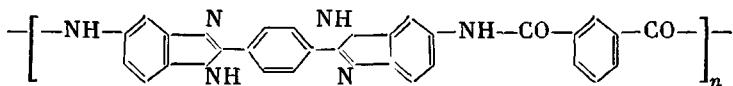
**ПОСТУПАТЕЛЬНОЕ ТРЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ
ВЯЗКОСТЬ МОЛЕКУЛ ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛА
В РАСТВОРЕ**

*Павлов Г. М., Семёнов С. Г., Шильдяева Н. А.,
Якопсон С. М., Эфрос Л. С., Усова С. В.*

Исследованы характеристическая вязкость $[\eta]$, коэффициент поступательной диффузии D и коэффициент седиментации S 32 образцов и фракций поли-(2,2'-н-фенилен-(5-бензимидазол))изофталамидов в ДМАА + 3% LiCl в интервале молекулярных масс $5 \leq M \cdot 10^{-3} \leq 190$. В области $M > 10^4$ получены соотношения $[\eta] = 4,1 \cdot 10^{-5} M^{0.81}$; $D_0 = 4,3 \cdot 10^{-9} M^{-0.57}$; $S_0 = 7,1 \cdot 10^{-16} M^{0.43}$. Значение гидродинамического инварианта $A_0 = (3,2 \pm 0,12) \cdot 10^{-17}$ Дж·град $^{-1}$ ·моль $^{-1}$, температурный коэффициент вязкости отрицателен $d \ln [\eta]/dT = -2,3 \cdot 10^{-3}$. Проведена оценка равновесной жесткости цепей, моделирующих молекулы поли-(2,2'-н-фенилен-(5-бензимидазол)) изофталамида, длина сегмента Куна A лежит в пределах $64 \leq A \cdot 10^{10} M \leq 95$, чему соответствует фактор заторможенности вращения $1,1 \leq \sigma \leq 1,3$.

В последнее время значительное внимание уделяют исследованию молекулярных характеристик полимеров, применяемых для получения термостойких и высокопрочных волокон [1, 2]. К таковым относятся и полимеры на основе бензимидазолов [3, 4].

В настоящей работе методами молекулярной гидродинамики (характеристическая вязкость, поступательная изотермическая диффузия, скоростная седиментация) исследованы образцы и фракции поли-(2,2'-н-фенилен-(5-бензимидазол))изофталамида (I) со следующей химической формулой повторяющегося звена:



Исследования проводили в ДМАА с добавлением 3% LiCl. В этом растворителе получали полимер методом низкотемпературной поликонденсации, условия проведения которой приведены в работе [5]. Характеристики использованного растворителя при 21° следующие: плотность $\rho_0 = (0,972 \pm 0,02) \cdot 10^3$ кг/м 3 ; вязкость $\eta_0 = (2,06 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$ дс/м 2 .

Фракции были получены из образцов 5, 13, 29 (табл. 1) методом дробного осаждения в системе ДМАА+3% LiCl – диоксан. Фракции отмывали водой от LiCl до отсутствия реакции раствора AgNO₃ на ионы Cl⁻.

Характеристические вязкости $[\eta]$ (рис. 1) измеряли в капиллярных вискозиметрах со временами течения чистого растворителя при 21°, $\tau_0 = 179$ и 55 с. Среднее значение параметра Хаггинса $K' = 0,36 \pm 0,06$. В интервале температур 21–65° был измерен температурный коэффициент характеристической вязкости, имевший отрицательный знак, его среднее значение по четырем образцам составляло $d \ln [\eta]/dT = -(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$, что близко к значению, полученному для полиметафениленизофталамида [6].

Поступательную диффузию исследовали на диффузометре Цветкова [7] в трехсантиметровой кювете при средней концентрации раствора $c \leq 0,15$ кг/м 3 . Коэффициенты диффузии D рассчитывали из зависимости дисперсии концентрационной границы (Δ^2) от времени (рис. 2). Дисперсию рассчитывали методом максимальной ординаты и площади [7]. Полученные при таких концентрациях значения D принимали за экстраполированное на нулевую концентрацию значение D_0 . Инкремент показателя преломления $\Delta n/\Delta c$ (табл. 1) определяли по площади, ограниченной интерференционными кривыми, его среднее значение $(\Delta n/\Delta c)_c = (0,33 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ м 3 /кг. Величину D измеряли при 25°.

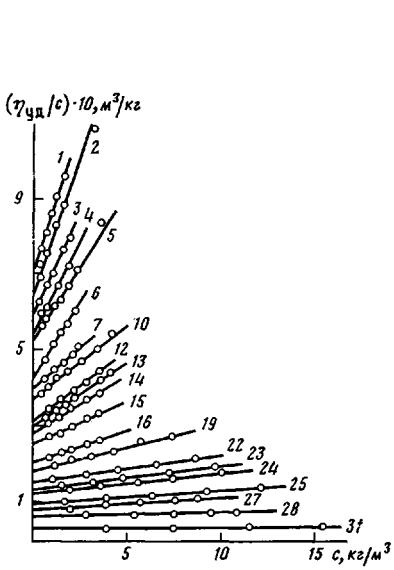


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости η_{sp}/c от концентрации раствора полимера I в ДМАА+3% LiCl. Здесь и на рис. 2 и 4 номера у прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1
Рис. 2. Зависимости дисперсии $\langle \Delta^2 \rangle$ концентрационной границы от времени диффузии

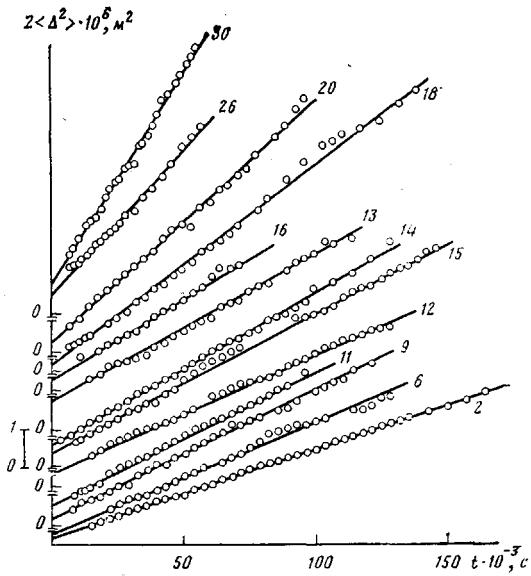


Рис. 2

Коэффициенты седиментации S определяли на аналитической ультрацентрифуге МОМ ЗГ70 (Будапешт), оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [7] из опытов в двухсекторной ячейке с наслажданием при скорости вращения ротора $n=800$ оборотов/с. Продолжительность опытов составляла 1,5–2 ч. По смещению максимума седиментационной кривой x во времени t (рис. 3) рассчитывали коэффициенты седиментации S . Исследованная для пяти образцов концентрационная зависимость (рис. 4) отвечала уравнению $S^{-1}=S_0^{-1}(1+k_S c)$. Зависимость k_S от S_0 использовали для исключения влияния концентрации на S в остальных случаях. Концентрационные поправки малы, поскольку единичные опыты проводили при концентрациях $c \leq 0,3$ кг/м³. Среднее значение параметра $k_S/[\eta]=1,4 \pm 0,3$. Вариации температуры при измерении седиментации от опыта к опыту составляли ($21 \pm 3^\circ$). Величины S_0 и D_0 приводили к 21° , для чего были измерены температурные зависимости η_0 и ρ_0 . Величины $[\eta]$, D_0 , S_0 приведены в табл. 1.

Изученную систему полимер – растворитель характеризует фактор плавучести $(1-\bar{\nu}\rho_0)=0,41 \pm 0,01$, определенный из серии пикнометрических (объем пикнометра 11 см³) измерений на девяти образцах в интервале $1 \leq c \text{ кг/м}^3 \leq 10$.

Среднее значение гидродинамического параметра A_0 [7], рассчитанного по формуле

$$A_0 = \eta_0 \left(\frac{RD_0^2 S_0 [\eta]}{T^2 (1-\bar{\nu}\rho_0)} \right)^{1/3} \quad (1)$$

по данным табл. 1, для полимера I в ДМАА+3% LiCl составляет $A_0 = (3,2 \pm 0,12) \cdot 10^{-17}$ Дж/град⁻¹·моль^{-1/3}.

ММ рассчитывали по формуле Сведберга по значениям S_0 , D_0 и $(1-\bar{\nu}\rho_0)$ (табл. 1). Из результатов фракционирования была получена оценка полидисперсности образцов $M_w/M_n \leq 1,7$. На рис. 5 представлены зависимости типа Кунга – Марка ($C=KM^b$, где $C=[\eta]$, или S_0 , или D_0).

При уменьшении ММ для зависимости $\log [\eta]$ от $\log M$ наблюдается тенденция к увеличению наклона, что характерно для полимеров с повышенной равновесной жесткостью молекулярных цепей в случае отсутствия объемных эффектов [2]. Эмпирически выделена область $M > 10^4$, в которой зависимости можно считать линейными. В табл. 2 приведены параметры уравнения $C=KM^b$. Прямые (рис. 5) проводили методом наименьших квадратов. В табл. 2 приведены коэффициенты линейной корреля-

ции r . Среднеквадратичные погрешности параметров (b и $\log K$) легко рассчитать, как нетрудно убедиться [8], через коэффициент r

$$(\Delta b/b)^2 = (1-r^2)/(n-2)r^2, \quad \Delta \log K = \Delta b \left[\sum (\log M_i)^2/n \right]^{1/2},$$

где n — число точек, через которые проводят прямую.

Значения экспонент, большие 0,5, как следует из изложенного выше, связываются нами с эффектами протекания макромолекул, а не с объемными эффектами. Поэтому гидродинамические данные интерпретировали в предположении малости объемных эффектов с привлечением соответствующих теорий.

Данные по поступательному трению представлены в координатах $S_0 - M^{1/2}$ [9, 10] на рис. 6, данные по $[\eta]$ представлены на том же рисунке в координатах $(M^2/[\eta])^{1/2} - M^{1/2}$, предложенных Бушиным — Цветковым

Таблица 1

Гидродинамические характеристики фракций полимера I в ДМАА +
+3 % LiCl при 21°

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^3$, $\text{м}^3/\text{кг}$	$D_0 \cdot 10^{11}$, $\text{м}^2/\text{с}$	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$\Delta n/\Delta C \cdot 10^3$, $\text{м}^3/\text{кг}$	$M \cdot 10^{-3}$, $\text{г}/\text{моль}$	$A_0 \cdot 10^{17}$, $\text{Дж}/\text{град} \cdot \text{моль}^{1/2}$
1	7,00	0,44	1,40	0,34	190	3,39
2	6,40	0,47	1,20	0,33	152	3,26
3	5,90	0,55	1,10	0,37	120	3,43
4	5,35	0,59	1,10	0,42	111	3,47
5 *	5,25	0,53	1,10	0,28	124	3,22
6	4,25	0,61	0,95	0,36	93	3,14
7 *	4,00	0,68	1,10	0,32	97	3,47
8	3,85	0,59	0,90	0,38	91	2,92
9	3,85	0,73	0,95	0,36	78	3,42
10 *	3,70	0,85	1,00	0,35	70	3,80
11	3,40	0,75	0,95	0,34	76	3,34
12	3,10	0,75	0,95	0,36	76	3,24
13 *	3,00	0,90	1,00	0,30	66	3,68
14	2,80	0,85	0,85	0,39	60	3,28
15	2,50	0,85	0,80	0,33	56	3,10
16	2,00	0,90	0,70	0,33	47	2,86
17	1,95	1,05	0,60	0,34	34	2,98
18	1,85	1,25	0,60	0,32	29	3,29
19 *	1,80	1,40	0,80	0,33	34	3,87
20	1,65	1,40	0,60	0,36	26	3,42
21	1,60	1,25	0,70	0,31	34	3,29
22 *	1,50	1,50	0,70	0,33	28	3,65
23	1,30	1,45	0,50	0,34	21	3,04
24	1,20	1,30	0,45	0,31	21	2,66
25	0,93	1,70	0,40	0,35	14	2,80
26	0,93	1,65	0,40	0,30	14,5	2,75
27 *	0,80	2,45	0,50	0,31	12	3,67
28 *	0,61	2,20	0,40	0,34	11	2,90
29	0,50	3,35	0,35	0,26	6,2	3,43
30	0,45	2,50	0,25	0,24	8,4	2,72
31	0,29	3,40	0,30	0,29	5,2	2,74
32	0,26	3,60	0,40	0,29	6,6	3,02

* Нефракционированные образцы.

Таблица 2

Параметры уравнений типа Куна — Марка для молекул полимера I
($M > 10^4$) в ДМАА — 3 % LiCl при 21°

Характеристика образца	$\log K \pm \Delta \log K$	K	$b \pm \Delta b$	r
D	$-4,38 \pm 0,10$ $3,63 \pm 0,11$	$4,1 \cdot 10^{-5}$ $4,3 \cdot 10^{-9}$	$0,81 \pm 0,022$ $-0,57 \pm 0,024$	0,991 0,979
S	$-1,15 \pm 0,11$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	$0,43 \pm 0,024$	0,963

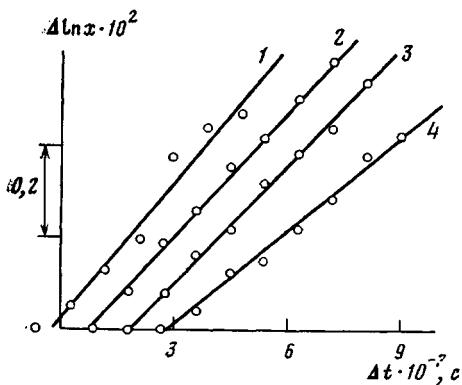


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $\Delta \ln x$ от времени седиментации для образца 28 при $c=0,4$ (1); $0,8$ (2); $1,3$ (3) и $2,5$ кг/м³ (4)

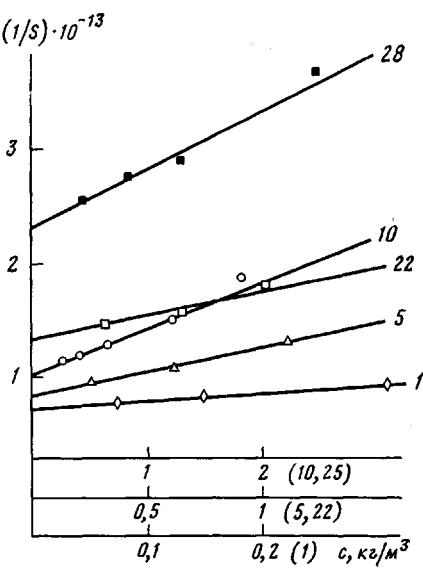


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $1/S$ от концентрации раствора

[11]. Во всей области ММ выполняются линейные зависимости. Для данных по поступательному трению коэффициент линейной корреляции $r=0,978$, для данных по $[\eta]$ $r=0,995$.

Уравнения, описывающие эти прямые, имеют следующий вид:

$$S_0 = \frac{1 - \bar{v} \rho_0}{\eta_0} \frac{1}{P_\infty N_A} [(M_L/A)^{\eta_0} M^{\eta_0} + (P_\infty M_L / 3\pi) (\ln A/d - C)] \quad (2)$$

$$(M^2 / [\eta])^{\eta_0} = \Phi_\infty^{-\eta_0} [(M_L/A)^{\eta_0} M^{\eta_0} + F(d/A)], \quad (3)$$

где $P_\infty = \lim_{M \rightarrow \infty} P$, $\Phi_\infty = \lim_{M \rightarrow \infty} \Phi$. Гидродинамические параметры P и Φ суть

функции относительной контурной длины L/A и относительного диаметра d/A ; A — длина сегмента Кунна; $M_L = M/L$ — масса единицы длины макромолекулы; C — коэффициент. $C=1,431$ [9], $C=1,0$ [10], в работе [12] величина C есть функция отношения d/A , но в первом приближении она составляет 1,056.

Как следует из экспериментальных результатов [2, 6, 11], зависимость (3) хорошо выполняется для систем, в которых объемные эффекты малы. В работах [6, 13] дан вид функции $F(d/A) = (P_\infty M_L / 3\pi) \times (\ln A/d - 1,056)$, полученный исходя из уравнения (2), описывающего гомологические свойства коэффициента поступательного трения и уравнения (1). При этом предполагалось постоянство размеров макромолекул в явлениях поступательного трения и вязкости и постоянство гидродинамического инварианта A_0 в гомологическом ряду полимера.

Теоретические значения гидродинамических параметров Флори P_∞ и Φ_∞ различаются в зависимости от используемых гидродинамической модели и математических приближений [14]. Общепринятыми значениями в настоящее время являются величины $P_\infty=5,11$ и $\Phi_\infty=2,87$ [15]. В последнее время проводят расчеты гидродинамического поведения макромолекул без предварительного усреднения гидродинамического тензора Озена методом машинного эксперимента [16] и методами ренормализацион-

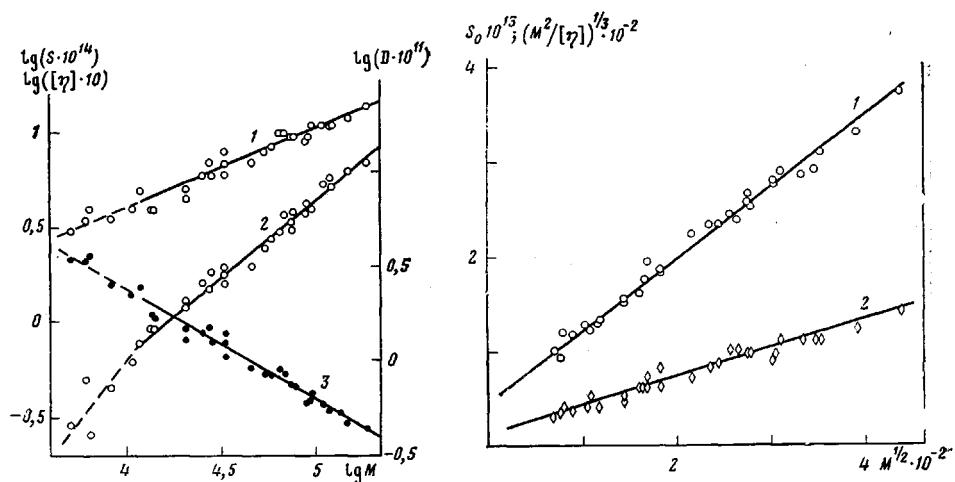


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Логарифмические зависимости S (1), $[\eta]$ (2), D (3) от M_{SD} Рис. 6. Зависимости $(M^2/[\eta])^{1/2}$ (1) и S_0 (2) от $M_{SD}^{1/2}$ для фракций и образцов полимера I

вой группы [17]. В табл. 3 приведены некоторые теоретические значения параметров P_∞ и Φ_∞ и оценки равновесной жесткости A , выполненные на основе уравнений (2) и (3) с привлечением теоретических значений P_∞ и Φ_∞ .

При использовании вместо теоретического значения $A_0 = k\Phi_\infty^{1/2}P_\infty^{-1}$ (k – постоянная Больцмана) среднего экспериментального значения A_0 (табл. 1) уравнения (2) и (3) приводят к тождественным оценкам величин A и d .

При вычислении A использовали значение M_L , рассчитанное в предположении транс-конформации амидной группы [5]. При этом предполагали, как, например, в работах [6, 19, 20], что возможное взаимодействие ионов Li и Cl с полимерной цепью не приводит к изменению величины M_L .

Приведенные в табл. 3 оценки гидродинамического диаметра d_f , рассчитанные из данных поступательного трения, находятся в разумном соответствии с геометрическим поперечником молекулы ($\approx 6 \cdot 10^{-10}$ м). Полученные оценки значения A превосходят значение $A_{cb} = 54 \cdot 10^{-10}$ м [5], рассчитанное в предположении полной свободы вращения в полимерной цепи вокруг валентных связей (кроме связи CN, вокруг которой вращение принимали полностью заторможенным). Тем самым фактор заторможенности вращения в цепях макромолекул полимера I находится в следующих пределах: $1,1 \leq d \leq 1,3$ ($\sigma^2 = A/A_{cb}$).

Оценки равновесной жесткости молекул полимера I не противоречат величине $A = 85 \cdot 10^{-10}$ м, полученной из измерений двойного лучепреломления в потоке их сернокислотных растворов [5].

Таблица 3

Теоретические значения параметров Φ_∞ , P_∞ , C и значения A и d
цепей, моделирующих молекулы полимера I

P_∞	$A_f \cdot 10^{10}$, м	C	$d \cdot 10^{10}$, м	Литера- тура	$\Phi_\infty \cdot 10^{-3}$	$A_\eta \cdot 10^{10}$, м	Литера- тура
5,11	95 ± 10	1,43	$4 \pm 1,8$	[9]	2,20	95	[18]
5,11	95	1,00	$6 \pm 2,5$	[10, 12]	2,87	79	[12]
6,00	69 ± 7	–	–	[16]	2,50	87	[16]
6,20	64 ± 7	–	–	[17]	2,36	90	[17]

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tzvetkov V. N., Andreeva L. N.* Advances in Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 95.
2. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1571.
3. Кудрявцев Г. И., Балаклейцева Л. Ф., Щетинин А. М., Чикурина Л. В. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 12, с. 2205.
4. Arnold C., jr. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1979, v. 44, № 2, p. 265.
5. Павлов Г. М., Козлов А. Н., Якопсон С. М., Усова С. В., Эфрос Л. С. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 1, с. 30.
6. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Павлов Г. М., Бушин С. В., Астапенко Э. П., Бойков А. А., Шильдяева Н. А., Диденко С. А., Маличенко Б. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2343.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
8. Сквайрс Дж. Практическая физика. М.: Мир, 1971, с. 228.
9. Hearst J., Stockmayer W. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
10. Broersma S. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, № 1, p. 233.
11. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. В., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2494.
12. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407; 1974, v. 7, № 1, p. 128.
13. Окатова О. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1981, с. 29.
14. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. N. Y.: Harper Row Publ., 1971.
15. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 10, с. 1698.
16. Zimm B. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 592.
17. Oono Y., Kohmoto M. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, № 1, p. 520.
18. Hearst J. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 7, p. 1506.
19. Некрасов И. К. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1707.
20. Иовлева М. М., Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н., Панков С. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2092.

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

Поступила в редакцию
13.XII.1983

Ленинградский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского и проектного
инstituta искусственного волокна

TRANSLATIONAL FRICTION AND INTRINSIC VISCOSITY OF POLYAMIDE BENZIMIDAZOL MOLECULES IN SOLUTION

*Pavlov G. M., Selyunin S. G., Shil'dyaeva N. A.,
Yakopson S. M., Efros L. S., Usova S. V.*

Summary

Intrinsic viscosity $[\eta]$, coefficient of translational diffusion D and coefficient of sedimentation S of 32 samples and fractions of poly-(2,2'-*p*-phenylene-(5-benzimidazol))isophthalamide in DMAA 3% LiCl have been studied in the $5 \leq M \cdot 10^{-3} \leq 190$ MM range. For $M > 10^4$ the relations: $[\eta] = 4.1 \cdot 10^{-5} M^{0.81}$; $D_0 = 4.3 \cdot 10^{-9} M^{-0.57}$; $S_0 = 7.1 \cdot 10^{-16} M^{0.43}$ were obtained. The value of hydrodynamic invariant $A_0 = (3.2 \pm 0.12) \cdot 10^{-17} \text{ J grad}^{-1} \text{ mol}^{-1/2}$. The temperature coefficient of viscosity is negative $d \ln [\eta]/dT = -2.3 \cdot 10^{-3}$. The equilibrium rigidity of chains simulating the macromolecules was evaluated — the length of Kuhn segment A ranges $64 \leq A \cdot 10^{10} M \leq 95$ and the factor of retardation of rotation $1.1 \leq \sigma \leq 1.3$.