

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24):542.954

### РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛА ПО ОДНОЙ СЕДИМЕНТОГРАММЕ

Некрасов И. К., Тарабукина Е. Б., Славина З. Н., Широкова Л. Г.

Теория одного из авторов применена для разработки метода расчета ММР полiamидобензимидазола по одной седиментограмме. Сделаны поправки на давление, концентрационную зависимость коэффициентов седиментации (автосжатие) и диффузию. В последнем случае учет диффузии выполнялся перебором на ЭВМ и минимизацией погрешности по разбросу дисперсий распределений, полученных при разных временах ультраконцентрифугирования.

Полiamидобензимидазол (ПАБИ) представляет значительный практический интерес. Гидродинамические и конформационные свойства переосажденного ПАБИ исследованы достаточно подробно [1–4]. Непосредственно при синтезе получают гидрохлорид ПАБИ. Сопоставлению гидродинамических и молекулярных характеристик переосажденного и гидрохлорида ПАБИ посвящена работа [5]. Поскольку физико-механические и потребительские свойства изделий из полимеров в значительной мере определяются ММР, задача определения ММР весьма актуальна.

ПАБИ принадлежит к классу жесткоцепных полимеров [6], величина сегмента Куна для него ~25 нм [1–5]. Значение показателя  $\gamma$  для гидрохлорида ПАБИ<sup>1</sup> в ДМАА с 0,3% LiCl уравнения

$$S_0 = K_s M^\gamma \quad (1)$$

равно 0,35 ( $K_s = 2,78 \cdot 10^{-15}$ ), что свидетельствует о снижении разрешающей способности ультраконцентрифуги в сравнении с гибкоцепными полимерами, особенно в ухудшенных или θ-растворителях, для которых  $\gamma=0,5$ . К тому же данные работ [2, 5] говорят о сильном гидродинамическом взаимодействии в растворах ПАБИ, а это вынуждает работать с растворами как можно более низких концентраций полимера.

Концентрационная зависимость коэффициентов седиментации  $S$  ряда образцов ПАБИ в ДМАА с 0,3% LiCl изучали в интервале концентраций с 0,3–1,0 кг/м<sup>3</sup> [5]. Для коэффициента  $k_s$ , характеризующего зависимость  $S(c)$ , получено соотношение [5]

$$S \ll S_{kp}, k_s = 0, S > S_{kp}, k_s = +a + bS_0, a = -3,0, b = 8,7, S_{kp} = 0,35 \quad (2)$$

Стандартная концентрация ПАБИ для определения ММР  $c = 0,5$  кг/м<sup>3</sup>.

На рис. 1 в качестве примера приведена седиментация, полученная на ультраконцентрифуге MOM 3180 при помощи оптики Филпота – Свенссона, образца 1 ПАБИ в ДМАА с 0,3% LiCl  $c = 0,5$  кг/м<sup>3</sup>; угловая скорость вращения ротора ультраконцентрифуги  $\omega = 1000$  об/с, угол фазоконтрастной пластинки 45°. Обработку седиментограмм выполняли на измерительном микроскопе БМИ-1Ц, на каждую кривую брали 20–30 точек. Коэффициенты седиментации графических фракций вычисляли по следующим формулам [7]:

$$x_i = x_{i-1} + \Delta x, r_i = (x_i/x_0)^2, y_i = r_i/[1 + m(r_i - 1)] \quad (3)$$

$$m = 1/2\mu\rho_0\omega^2x_0^2 \quad (4)$$

$$S_i = \frac{\ln(x_i/x_0)}{\omega^2 t} [1 + m(r_i - 1)] \quad i = 1, 2, \dots, q, \quad (5)$$

где  $x_0$  и  $x_i$  – координаты соответственно мениска и текущая,  $\Delta x$  – шаг координирования,  $m$ ,  $\mu$  – параметры давления,  $\rho_0$  – плотность растворителя,  $t$  – время.

Концентрации фракций находили из условия нормировки [8]

$$c_i = z_i c_0 / A_1, \quad A_1 = \sum_{i=1}^q y_i z_i \quad (6)$$

<sup>1</sup> Далее в статье речь будет идти только о гидрохлориде ПАБИ, который для сокращения записи будет называться ПАБИ.

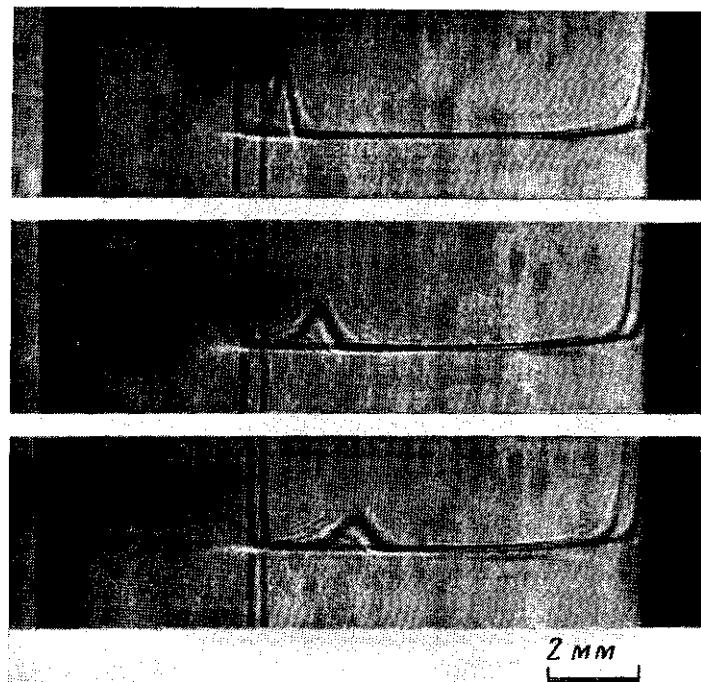


Рис. 1. Седиментация образца ПАБИ в ДМАА с 0,3% LiCl. Снимки выполнены при времени ультрацентрифугирования  $t \cdot 10^{-3} \text{ с} = 2,7$  (1); 6,3 (2) и 9,9 с (3)

Здесь  $z_i$  — смещения,  $c_0$  — исходная концентрация раствора. В дальнейшем они подобятся при учете концентрационной зависимости коэффициентов седиментации. Кажущееся распределение по коэффициентам седиментации  $g^*(S, t)$  определяли по уравнению

$$g_i^*(S_i, t) = c_i y_i x_0^2 / x_i \quad i=1, 2, \dots, q \quad (7)$$

Расчеты выполняли на ЭВМ.

Как известно [9], форма границы при седиментации полидисперсного полимера зависит не только от неоднородности образцов, но и от ряда других факторов: гидростатического давления, концентрационной зависимости коэффициентов седиментации, секториальной формы ячейки, перекрестных гидродинамических взаимодействий компонентов — эффект Джонстона — Огстона (ЭДО) и диффузии. Первые из перечисленных факторов можно учесть при помощи теории, развитой в работах [7, 10], поправку на диффузионное расширение границы вводили при помощи теории Фудзиты [7, 11, 12]. Поскольку распределения смещений для образцов ПАБИ довольно узки (типичный образец представлен на рис. 1), то вкладом ЭДО можно пренебречь, однако концентрационную зависимость  $S$  (автосжатие) учитывать необходимо. Как следует из рис. 2, уменьшение величины  $\xi^2/2t$  с ростом  $x^2t$  ( $\xi^2$  — дисперсия,  $x$  — средняя координата границы) говорит как раз о доминирующей роли автосжатия.

Образцы ПАБИ характеризуются относительно низкими средними значениями ММ ( $\sim 10^4$ ), а это заставляет очень внимательно отнести к роли диффузионного фактора. Очевидно, нельзя избежать поправки на давление, так как практически все органические растворители, включая амидные, под влиянием давления изменяют свои характеристики [9, 13].

Как видно из формул (3) — (7), влияние давления учитывается при помощи одного параметра  $m$  (или  $\mu$ ). Способы определения этих параметров даны в работах [9, 14]. На рис. 3 представлены зависимости площадей под седиментационными кривыми  $A$  образца ПАБИ от времени при разных  $\omega$ .

$$A = \sum_{i=1}^q z_i \Delta x \quad (8)$$

С увеличением  $\omega$  угол наклона прямых меняет знак. Угловая скорость, при которой тангенс наклона равен нулю, соответствует значению  $m=1$ , а это дает возможность по формуле [4] вычислить значение  $\mu$ . С учетом данных для ряда образцов ПАБИ получено  $\mu=1,3 \cdot 10^{-8} (\text{Па})^{-1}$ .

При седиментации полимеров оба фактора — автосжатие и диффузия действуют одновременно и взаимосвязанно. Однако как в теории, так и на практике приходится прибегать к упрощающему допущению об аддитивности этих эффектов. С физической

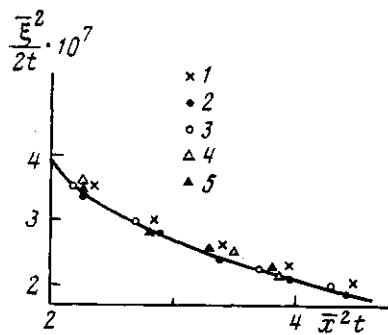


Рис. 2

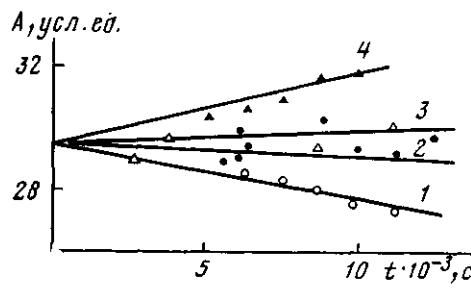


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $\xi^2 / 2t$  от  $\bar{x}^2 t$  образцов 1–5.  $c=0,05$  г/дл. Цифры соответствуют номерам образцов ПАБИ табл. 3

Рис. 3. Зависимость  $A$  от  $t$  при  $\omega \cdot 10^{-3}=45$  (1), 50 (2), 55 (3) и 65 об/мин (4)

точки зрения безразлично, что учитывать вначале:  $S(c)$  или диффузию, однако ввиду исторической приверженности экстраполяционным процедурам исследователи предпочтитаю вначале вводить поправку на диффузионное уширение распределений, а затем на автосжатие. Если вводится поправка на ЭДО с реконструкцией хвоста распределений [7, 10], то удобнее вначале ввести поправку на зависимость  $S(c)$ . Как будет видно из дальнейшего изложения, для седиментации ПАБИ в ДМАА с 0,3% LiCl порядок учета этих факторов оказался небезразличен.

На рис. 4 изображены кривые  $g^*(S, t)$  образца 1. На рис. 5 выполнена экстраполяция этих распределений к  $t=\infty$  и способом, описанным в работах [7, 12], определена константа  $K \approx S_0 D_0 = 0,56 \cdot 10^{-19}$  ( $D_0$  – коэффициент диффузии). Обращают на себя внимание два обстоятельства: все кривые уменьшаются в интервале  $S$  0–1,5 ед. Свеберга; экстраполяционное распределение  $g(S)$  имеет весьма характерный, обрубленный вид из-за утери «хвоста» кривой и более чем в 2 раза уже самого широкого из распределений  $g^*(S, t)$ . Таким образом, создается впечатление, что диффузионный фактор вносит не меньший вклад в дисперсию кривых  $g^*(S, t)$ , чем собственно полидисперсность образцов ПАБИ.

По теории Фудзиты [11] можно учесть диффузию по одному снимку в гауссовом приближении для функции  $g^*(S, t)$  [7, 12]

$$g(S) = g^*(S, t) / \left\{ 1 - \frac{1}{4\tau S} \left[ \frac{1}{p^2} - \frac{1}{S^2} - \left( \frac{S-\bar{S}}{p^2} + \frac{1}{S} \right)^2 \right] \right\} \quad (9)$$

или по значениям  $S=S^*$

$$s = S - \frac{1}{4\tau} \left( \frac{1}{s^2} - \frac{s-\bar{S}}{sp^2} \right), \quad \tau = \omega^4 x_0^2 t / 4K, \quad (10)$$

где  $s$  – значение  $S$ , исправленное на диффузию. Для узких распределений ( $p^2/s^2 \ll 1$ ) уравнение (10) упрощается

$$s = \frac{1}{2} \left( S - \frac{1}{4\tau p^2} \right) + \sqrt{\left( S - \frac{1}{4\tau p^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{4} + \frac{\bar{S}}{4\tau p^2}} \quad (10a)$$

В этих формулах  $\bar{S}$  – среднее значение,  $p$  – дисперсия искомой функции  $g(S)$ , в первой итерации – характеристики распределения  $g^*(S, t)$ .

Попытка ввести поправку на диффузию для образца 1 (рис. 4) по формулам (9)–(10a) при помощи «своего» значения  $K=0,56 \cdot 10^{-19}$  не привела к успеху: с каждой итерацией функция  $g(S)$  сжималась все сильнее, пока не получились при некоторых  $S$ : физически бессмысличные отрицательные значения  $g(S)$ . Очевидно, роль диффузионного фактора преувеличена. Ранее уже отмечалось [7, 14], что концентрационные эффекты могут маскироваться под диффузию. В данном случае высокомолекулярные фракции замедляются, а низкомолекулярные несколько убыстряются, распределение  $g^*(S, t)$  с течением времени обостряется, но не только за счет уменьшения роли диффузии, а также за счет автосжатия границы.

Из сказанного можно сделать ряд выводов. Во-первых, следует устраивать диффузионный фактор при меньших значениях  $K$ : для образца 1 при  $K < 0,56 \cdot 10^{-19}$ . Во-вторых, экстраполяционное значение не является критерием истины в односнимочных расчетах. Наконец, в-третьих, поправку на диффузию нужно вводить после учета зависимости  $S(c)$ .

Итак, для ПАБИ в ДМАА с 0,3% LiCl приходится начинать с учета зависимости  $S(c)$ . Константы седиментации  $S_{10}$  графических фракций полидисперсных образцов

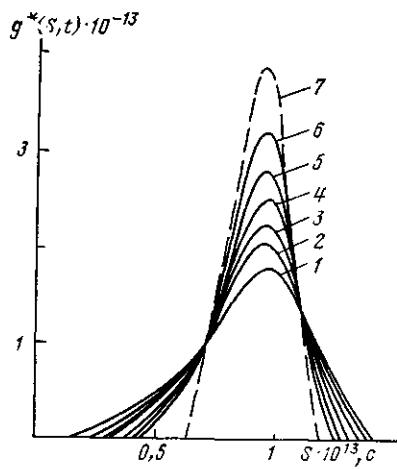


Рис. 4

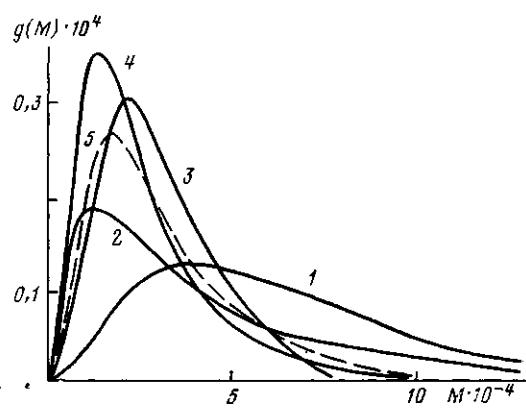


Рис. 6

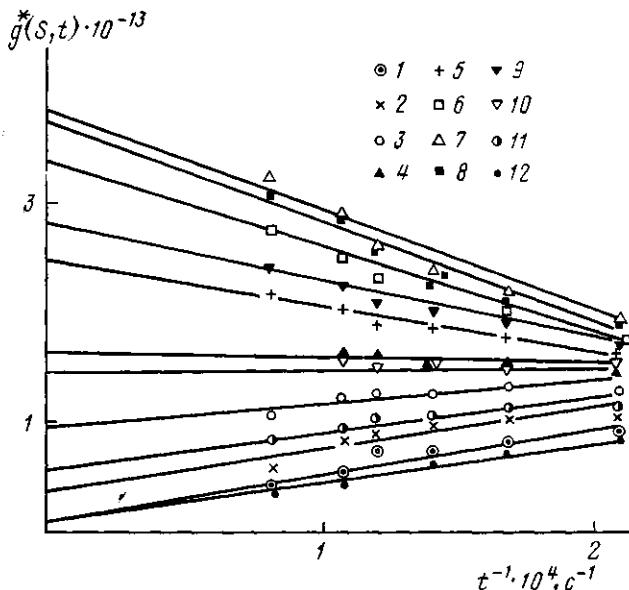


Рис. 5

Рис. 4. Распределения  $g^*(S, t)$  образца 1 при  $t \cdot 10^{-3} = 6,3$  (1); 7,5 (2); 8,7 (3); 9,9 (4); 10,1 (5) и 12,5 с (6); 7 -  $\infty$  (экстраполяционная кривая)

Рис. 5. Экстраполяция распределений  $g^*(S, t)$  к  $1/t=0$ . Цифры соответствуют следующим значениям  $S$  (ед. Сведберга): 0,65 (1); 0,7 (2); 0,75 (3); 0,8 (4); 0,85 (5); 0,9 (6); 0,95 (7); 1,0 (8); 1,05 (9); 1,1 (10); 1,15 (11) и 1,2 (12)

Рис. 6. ММР образцов ПАБИ. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов табл. 3

вычисляются из соотношения (2) и концепции локальной концентрации по следующим формулам:

$$S_i \leq S_{kp}, k_{si}=0, S_{i0}=S_i$$

$$S_i > S_{kp}, k_{si}=a+bS_{i0}, S_{i0} = \frac{S_i \left( 1+ac_i + \sum_{k=1}^{i-1} k_{sk}c_k \right)}{1-bS_ic_i} \quad (11)$$

Учет диффузии проводили по соотношениям (9) и (10а). При расчете по уравнению (10) сравнивали значения  $g_i(S_{i0})^{(k)}$  и  $g_i(S_{i0})^{(k+1)}$  двух последовательных итераций, вычисления прекращали, если разница между ними по всем значениям  $i$  была  $<0,1\%$ . При вычислении по формуле (10а) итерационная точность также составляла  $0,1\%$ , но она задавалась по дисперсии  $P$  распределений  $g_i(S_{i0})^{(k)}$ . Число итераций

Таблица 1

Дисперсия  $p$  распределений  $g_i(S_{i0})$  образца 1 в ДМАА с 0,3% LiCl ( $c=0,5 \text{ кг/м}^3$ ) при различных значениях  $\mu$  и  $K$

$t \cdot 10^{-3}, \text{ с}$	Значения $p$ , ед. Сvedberga			
	$\mu=0$ при $K \cdot 10^{19}$		$\mu=1,3 \cdot 10^{-8}$ при $K \cdot 10^{19}$	
	0,20	0,56	0,20	0,56
5,8	0,233	0,161	0,265	0,214
7,0	0,258	0,214	0,298	0,265
8,2	0,220	0,174	0,265	0,232
9,4	0,222	0,189	0,280	0,258
10,6	—	0,154	—	0,225
Среднее значение				
	0,233	0,185	0,277	0,243
$\Delta p/p, \%$				
	5,2	10,6	4,4	7,7

Таблица 2

Разброс  $\Delta p/p$  дисперсии  $p$  распределений  $g(S_0)$  образцов ПАБИ в ДМАА с 0,3% LiCl, вычисленных по одному снимку при разных  $t$

Образец, №	$c, \text{ кг/м}^3$	Значения $\Delta p/p, \%$			
		$\mu=0$ при $K \cdot 10^{19}$		$\mu=1,3 \cdot 10^{-8}$ при $K \cdot 10^{19}$	
		0,20	0,56	0,20	0,56
1	0,5	5,2	10,6	4,4	7,7
2	0,75	4,7	4,6	2,3	2,0
	0,5	12,7	5,7	4,0	4,1
	0,4	8,2	8,1	5,5	5,5
3	0,5	9,1	11,7	6,0	6,0
4	0,5	14,3	30,2	12,2	16,5
5	0,5	7,0	—	4,6	2,3
Среднее значение					
		8,7	11,8	5,6	6,3

Таблица 3

Параметры ММР образцов ПАБИ

Образец, №	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_z \cdot 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$M_z/M_w$	$\sigma_M \cdot 10^{-4}$
1	4,49	6,44	8,32	1,44	1,29	3,48
2	1,81	3,89	6,45	2,15	1,66	3,15
3	2,45	3,60	4,77	1,47	1,32	2,05
4	1,60	2,48	3,51	1,55	1,42	1,60
5	2,06	3,11	4,26	1,51	1,37	1,89

считали важным показателем правильности решения: при точном подборе значений параметров, как правило, достаточно пяти-шести итераций или даже меньше.

Хотя практически уравнения (9) и (10a) эквивалентны, расчеты по формуле (10a) оказались более устойчивыми, поэтому поправка на диффузию для ПАБИ в ДМАА с 0,3% LiCl вводилась по соотношению (10a). Поскольку экстраполяционные распределения не являются истинными распределениями, подбор правильных значений  $K$  проводили следующим образом. Для каждого снимка ряда образцов ПАБИ вычисляли  $g(S_0)$  и параметры  $S$  и  $p$  при нескольких значениях  $K$ . В качестве примера в табл. 1 приведены результаты расчетов  $p$  для образца 1 при двух значениях параметров  $\mu$  и  $K$ . Затем проводили усреднение значений  $p$ , полученных при разных  $t$ . Обобщающая характеристика — разброс дисперсии  $p$  приведена в табл. 2 для ряда изученных образцов ПАБИ.

Как видно из данных табл. 2, кривые  $g(S_0)$ , рассчитанные при разных  $t$  с поправкой на давление  $\mu=1,3 \cdot 10^{-8}$ , характеризуются заметно меньшим разбросом диспер-

ции  $r$ . Разница между распределениями, вычисленными при значениях диффузионного параметра  $K \cdot 10^{-19}$  0,20 и 0,56, не столь заметна, однако нужно принимать во внимание большую устойчивость решения при  $K=0,20$ , т. е. отсутствие значений  $g_i(S_{10}) < 0$  и меньшее число итераций.

Выполненные расчеты позволяют считать значения  $K=(0,2-0,3) \cdot 10^{-19}$  оптимальными при учете поправки на диффузию образцов ПАБИ в ДМАА с 0,3% LiCl,  $c=0,5$  кг/м<sup>3</sup>.

ММР исследованных образцов определены по уравнению (1) и представлены на рис. 6. Параметры ММР приведены в табл. 3, использованы общепринятые обозначения,  $\sigma_w$  — дисперсия ММР. Как видно из табл. 3, для исследованных образцов ПАБИ индекс полидисперсности  $M_w/M_n$  принимает значения 1,5–2,0, которые типичны для многих полимеров, синтезированных низкотемпературной поликонденсацией в растворе [15].

В соответствии с изложенной методикой разработан алгоритм и составлена программа для ЭВМ, позволяющая по одному снимку рассчитывать ММР полиамидобензимидазола за несколько минут.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Прозорова Г. В., Павлов А. В., Смирнова В. Н., Иовлева М. М., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 1. С. 48.
2. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Новаковский В. Б., Бушин С. В., Диценко С. А., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1959.
3. Штенникова И. П., 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.
4. Лавренко П. Н., Штенникова И. П., Гармонова Т. Н., Микрюкова О. И., Гельмонт М. М., Эфрос Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2102.
5. Тарабукина Е. Б., Славина З. Н., Карчмарчик О. С. // Хим. волокна. 1988. № 5. С. 40.
6. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 167.
7. Некрасов И. К. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 7. С. 1309.
8. Некрасов И. К. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 3. С. 186.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
10. Некрасов И. К. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 649; № 4. С. 910.
11. Fujita H. // Biopolymers. 1969. V. 7. № 1. P. 59.
12. Некрасов И. К., Кулакова А. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 654.
13. Некрасов И. К., Никитина Н. П., Хабарова К. Г., Кузьминская С. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1994.
14. Некрасов И. К., Хабарова К. Г., Никитина Н. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 778.
15. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л., 1970.

Ленинградский  
научно-исследовательский  
институт химических волокон  
и композиционных материалов

Поступила в редакцию  
1.XII.1987

## CALCULATION OF THE MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLYAMIDOBENZIMIDAZOLE FROM ONE SEDIMENTOGRAM

Nekrasov I. K., Tarabukina Ye. B., Slavina Z. N.,  
Shirokova L. G.

### Summary

The theory of one of the authors is applied to the development of the method of calculation of MMD of polyamidobenzimidazole from one sedimentogram. The corrections for the pressure, concentrational dependence of the coefficients of sedimentation (autocompression) and diffusion were made. The account of diffusion was made by computer exhaustion and error minimization from the scatter of dispersions of distributions obtained with various ultracentrifugation times.