

УДК 541.64:538.199

С. Я. Магарик, И. А. Баановская, В. П. Слизкова, Т. И. Жукова,  
В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, В. Е. Эскин

### О РАВНОВЕСНОЙ ЖЕСТКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИ(4,4'-ФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ

По величине характеристической вязкости в  $\theta$ -условиях и по значению приведенного динамического двойного лучепреломления определена равновесная жесткость бесшарнирных макромолекул поли(4,4'-фенилен)пиromеллитамидокислоты. Получена величина статистического сегмента  $A = (60 \pm 10) \cdot 10^{-10}$  м, которая вдвое превосходит величину сегмента сходных по строению, но имеющих шарнирное соединение, макромолекул поли(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты.

В работе [1] было впервые экспериментально обнаружено значительное увеличение жесткости цепей макромолекул поли(4,4'-фенилен)пиromеллитамидокислоты (ПМ-ПФ) по сравнению с макромолекулами поли(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты (ПАК-ПМ), которое можно было ожидать [2] из-за отсутствия в первом полимере сочленения Ph—O—Ph. Для определения длины статистического сегмента  $A$  измеряли методом светорассеяния молекулярную массу  $M_w$  и характеристическую вязкость  $[\eta]$  образцов ПМ-ПФ в ДМФА и обрабатывали полученные результаты без учета объемных эффектов, так как показатель степени  $a$  в полученном эмпирическом соотношении Марка — Куна — Хаувинка оказался равным  $1,2 \pm 0,2$ .

В настоящей работе для определения невозмущенных размеров проведены измерения  $[\eta]$  в смешанном  $\theta$ -растворителе и для определения жесткости привлечен метод ДЛП.

Синтез ПМ-ПФ проводили по стандартной методике [3], добавляя двумя порциями диангидрид в раствор диамина в ДМАА, в N-метилпирролидоне (МП) или в смеси МП с бромоформом (соотношение 1:1 по весу).

$M_w$  измеряли в ДМАА методом светорассеяния [4] на фотогениодиффузометре «Sofica» при 295 К и при длине волн  $\lambda = 546$  нм. Калибровку проводили по бензолу ( $R_{ve}$  бензола составляла  $2,32 \cdot 10^{-3}$  м<sup>-1</sup>). Величину  $[\eta]$  определяли в вискозиметре Остальда. Время течения растворителя не менее 50 с. Динамическое ДЛП измеряли на установке, описанной в работе [5], с применением динамооптиметра с внутренним ротором длиною  $3 \cdot 10^{-2}$  м.

Типичный пример экспериментальной зависимости величины  $c/I$  ( $I$  — избыточная интенсивность рассеяния,  $c$  — концентрация раствора) от  $c$  приведен на рис. 1, а полученные значения  $M_w$  в таблице. Для проверки возможного влияния слабой диссоциации полиамидокислоты на величину  $M_w$ , полученную из светорассеяния, измерения образца 6 провели как в чистом ДМАА, так и при добавлении к нему 0,2 м. LiCl. В пределах погрешности опыта значения  $M_w$  совпали, однако величина второго вириального коэффициента  $A_2 = 15 \cdot 10^{-4}$  оказалась вдвое меньшей, чем в чистом ДМАА. Для всех исследованных образцов отсутствовала угловая зависимость  $I$ . Таким образом, методом светорассеяния влияние полиэлектролитного эффекта на размеры макромолекул не могло быть зафиксировано.

Смесь изорефрактивных растворителей ДМАА и диоксана в соотношении 1:1,1 по весу служила  $\theta$ -растворителем для ПМ-ПФ, о чем свидетельствует прямая 2 на рис. 1, отвечающая значению  $A_2 = 0$ .

Равновесную жесткость макромолекул определяли по значениям  $[\eta]$  в  $\theta$ -условиях или в хорошем растворителе с исключением влияния дальнодействующих сил.

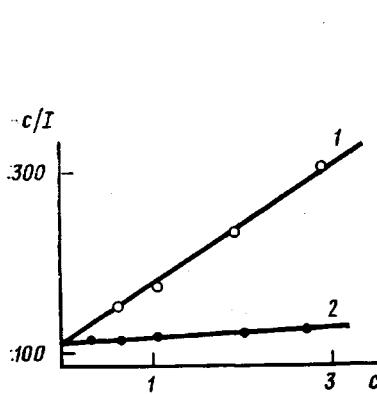


Рис. 1

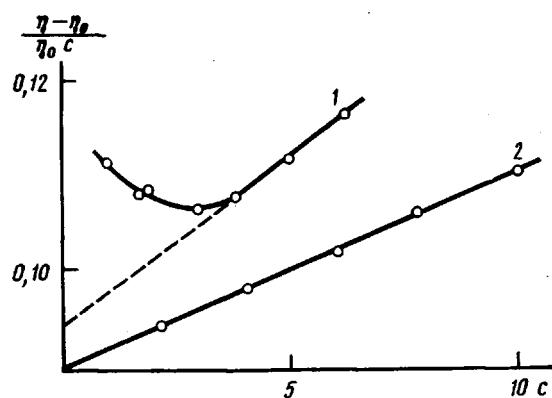


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины отношения  $c/I$  от  $c$  для образца 2 в ДМАА (1) и в смеси ДМАА : диоксан = 1 : 1,1 (по весу) (2)

Рис. 2. Зависимость величины  $(\eta - \eta_0)/\eta_0 c$  от  $c$  для образца 6 в ДМАА (1) и в смеси ДМАА + 0,2 м. LiCl (2)

действия. Как видно из рис. 2, определение  $[\eta]$  в чистом ДМАА без давления полиэлектролитного эффекта невозможно. Добавление к ДМАА такого же количества диоксана также снимает полиэлектролитный эффект в  $\theta$ -смеси.

В таблице приведены значения  $[\eta]$  в ДМАА + 0,2 м. LiCl и в  $\theta$ -смеси. Двойное логарифмическое построение привело к уравнениям

$$[\eta] = 3,2 \cdot 10^{-4} M_w^{0,57} \text{ (ДМАА + 0,2 м. LiCl при } 295 \text{ K}) \quad (1)$$

$$[\eta] = 5,7 \cdot 10^{-4} M_w^{0,50} \text{ (смесь ДМАА : диоксан = 1 : 1,1 при } 295 \text{ K})$$

Построение Штокмайера – Фиксмана, выполненное на рис. 3, показывает, что величина  $K_0$  в обоих растворителях одинакова  $K_0 = 5,7 \cdot 10^{-4}$ . Из нее следует оценка жесткости макромолекулярных цепей ПМ-ПФ –  $A = (K_0/\Phi_0)^{1/2} (M_0/\lambda_0) = 5$  нм. Здесь  $M_0 = 326$  – молекулярная масса повторяющегося звена,  $\lambda_0 = 11,1 \cdot 10^{-10}$  м – его длина,  $\Phi_0 = 2,51 \cdot 10^{-26}$ .

Определение длины статистического сегмента методом ДЛП основано на пропорциональности экспериментальной величины оптической анизотропии статистического сегмента  $\Delta\alpha$  и рассчитанной на основании других экспериментальных данных величины оптической анизотропии повторяющегося участка цепи  $\Delta\alpha$ . Значение  $\Delta\alpha$  получают из измерений приведенного динамического ДЛП  $[n]/[\eta]$ , которое не зависит от длины цепи (для достаточно длинных цепей), от объемных эффектов и степени гидродинамического взаимодействия (протекания) в макромолекулах [5]. В отсутствие эффекта макроформы  $[n]/[\eta] = \Delta n/g(\eta - \eta_0)$  пропорционально сумме эффектов собственной анизотропии и микроформы

$$[n]/[\eta] = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{45n_0RT} \frac{A}{\lambda_0} \left( 4\pi N_A \Delta a + \frac{\rho (dn/dc)^2 M_0 (L_2 - L_1)}{\pi} \right) \quad (2)$$

Молекулярная масса  $M_w$ , характеристические вязкости  $[\eta]$  и вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  образцов полiamидокислоты ПМ-ПФ

Образец, №	$M_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$ ДМАА + 0,2 м. LiCl	$[\eta]$ ДМАА + диоксан 1 : 1,1	$A_2 \cdot 10^4$
1	200	0,320	0,250	17
2	160	0,290	0,230	18
3	80	0,180	0,160	18
4	50	0,155	0,130	18
5	30	0,100	0,100	20
6	20	0,089	0,080	35

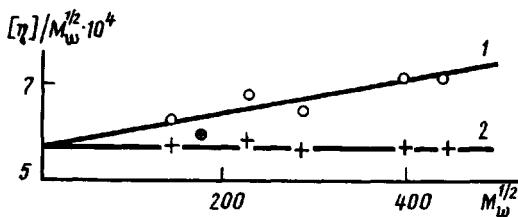


Рис. 3

Рис. 3. Построение Штокмайера – Фиксмана в смеси ДМАА + 0,2 м. LiCl (1) и в смеси ДМАА : диоксан = 1 : 1,1 (по весу) (2)

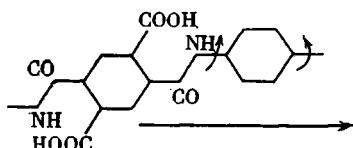
Рис. 4. Зависимость величины  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $g(\eta - \eta_0)$  для образцов 1 (1) и 5 (1') в ДМАА, а также для образца 2 в смесях МП : бромоформ = 1 : 1 (2) и МП : тетрабромэтан = 1 : 2 (2')

Здесь  $\Delta n$  – двойное лучепреломление,  $g$  – градиент скорости потока,  $\eta$  – вязкость раствора,  $\eta_0$  – вязкость растворителя,  $\rho$  – плотность полимера,  $R$  – газовая постоянная,  $N_A$  – число Авогадро,  $T$  – температура в К,  $(L_2 - L_1)_s$  – функция формы сегмента,  $n_0$  – показатель преломления растворителя.

При вычислении по формуле (2) член, соответствующий эффекту микроформы, включает экспериментальные погрешности в определении величин  $\rho$  и  $(dn/dc)$ , а также некоторую неопределенность численного значения  $(L_2 - L_1)_s$ . Влияние эффекта микроформы можно уменьшить только подбором растворителя, показатель преломления которого близок к показателю преломления полимера, т. е. когда  $dn/dc$  мало.

На рис. 4 представлены результаты измерений зависимости  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $g(\eta - \eta_0)$  для растворов ПМ-ПФ в ДМАА ( $dn/dc = 1,93 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/кг), а также в смесях МП : бромоформ = 1 : 1 по весу ( $dn/dc = 1,3 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/кг) и МП : тетрабромэтан = 1 : 2 по весу ( $dn/dc = 1,2 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/кг). Прямая 1 построена по результатам измерений растворов образцов 1 и 5 с пятикратным интервалом концентраций в каждом случае. Все точки, относящиеся к образцам с семикратным различием  $M_w$  группируются около одной прямой, что означает независимость величины  $[n]/[\eta]$  от длины цепи и незначительность вклада эффекта макроформы. Последний может быть оценен количественно по известным формулам [5]. Он составляет менее 4% от экспериментальной величины  $[n]/[\eta]$  из-за малых величин  $M_w$  образцов. Прямая 2 отражает тенденцию уменьшения эффекта микроформы. Добавлением растворителя с большим  $n_0$  достигается некоторое уменьшение величины  $dn/dc$  (далее полимер осаждается). Для прямой 1 второй член уравнения (2) составляет 27%, для прямой 2 – 12%. Наклоны прямых на рис. 4 отвечают значениям  $[n]/[\eta] = 76 \cdot 10^{-9}$  Па<sup>-1</sup> и  $[n]/[\eta] = 67 \cdot 10^{-9}$  Па<sup>-1</sup>. Другие величины, необходимые для расчета по формуле (2):  $(L_2 - L_1)_s = 2\pi$ ,  $\rho = 1,33$ ,  $n_0 = 1,437$  и 1,534.

Методика использованного здесь расчета  $\Delta a$  для ПАК-ПМ описана в работе [6]. Существенным является определение угла между осью повторяющегося звена и направлением роста цепи. При *пара*-присоединении в диангидридном цикле



эти направления совпадают. При *мета*-присоединении

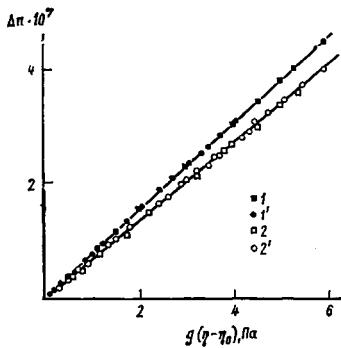
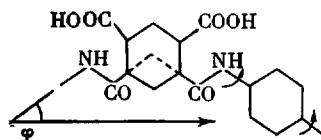


Рис. 4



угол между ними  $\phi=30^\circ$ .

На схеме стрелками показана возможность поворота бензольных колец вокруг оси, лежащей в плоскости рисунка. Теоретическое рассмотрение [7] показало, что равновесной конформации соответствуют повороты, близкие к  $30^\circ$ . В случае *пара*-присоединения вращение кольца не меняет его вклада в  $\Delta a$ , так как  $\phi=0$ . В случае *мета*-присоединения только кольцо диаминной части способно к вращению, вклад которого в  $\Delta a$  учитывается согласно [6]. Как показано в работе [7], соотношение между двумя типами присоединения для ПМ-ПФ практически близко к  $1:1$ . При таком сочетании  $\phi=30^\circ$  и надо учитывать торможение каждого четвертого кольца. Расчет дает для всех трех конформаций близкие значения  $\Delta a \cdot 10^{31}$ :  $112,4; 116,3; 114,5$ . Из формулы 2 получаем  $A=70 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ .

Таким образом, два независимых метода определения жесткости макромолекулярных цепей ПМ-ПФ приводят к величине  $A=(60\pm10)\cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Эту величину уместно сравнивать с величиной  $A$  для ПАК-ПМ, имеющей кислородный шарнир, а именно  $A \cdot 10^{10}=19$  [9], 21 [10],  $30\pm5$  [11], 38 [6], 24 м [12]. Приводимые новые экспериментальные данные подтверждают заметное увеличение жесткости полiamидокислоты при отсутствии в ней шарнира, однако не столь большое, как утверждается в работе [1]. Последнее обстоятельство вызвано скорее способом обработки экспериментальных данных. Теория объемных эффектов не предполагает значений  $a>0,8$ . Величины  $a\approx 1$  и более обычно объясняют частичной протекаемостью макромолекул с повышенной жесткостью цепей [13]. Такой подход был применен, в частности, в работе [1]. Однако альтернативной причиной больших значений  $a$  можно считать также и аномально большое набухание непротекаемых макромолекул, вызванное специфическими взаимодействиями, не учитываемыми в классической [14] теории дальнодействия. Теоретическая попытка [15] количественного разделения вкладов в величину  $a$  дальнодействия и протекаемости неприложима к системе полимер — растворитель, в которой набухание вызвано не только объемными эффектами в их классическом понимании. Более обоснованным в этом случае представляется экспериментальное определение невозмущенных размеров, как это сделано в работе [16], методами диффузного малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, вискозиметрии в  $\theta$ -растворителе и ДЛП. Два последних метода применены в настоящей работе, в которой учитывалось влияние дальнодействия.

В случае ПМ-ПФ мы имеем макромолекулы, которые уже не являются истинно гибкоцепными ( $A<30 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ), но еще не могут быть отнесены к жесткоцепным ( $A>100 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ). Специфика поведения таких макромолекул умеренной жесткости состоит в сочетании уменьшения влияния объемных эффектов (фактор набухания пропорционален  $A^{-\frac{1}{2}}$ ) и увеличения взаимодействий соседних макромолекул. Первый фактор подтверждается здесь сравнением величины  $a=0,57$  и  $a=0,8$  [12] или  $0,91$  [11] двух типов полiamидокислот. Второй — большой величиной  $A_2$  по сравнению с  $A_2$  гибкоцепных полимеров.

В заключение вернемся к оценке результатов работы [17]. Внимательное рассмотрение приведенной в ней диаграммы Зимма показывает, что полученные авторами величины  $M_w$  реалистичны. Реалистично, следовательно, и соотношение  $[\eta]=2,5 \cdot 10^{-4} M_w^{0,56}$  для ПМ-ПФ в ДМФА. Однако расположение экспериментальных точек на кривой  $c=0$  приводит к заключению о практическом отсутствии угловой зависимости интенсивности рассеяния, т. е. данные о размерах макромолекул не следует считать реалистичными, что, впрочем, признают и сами авторы работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kallistov O. V., Svetlov Ju. E., Silinskaya I. G., Sklizkova V. P., Kudryavtsev V. V., Koton M. M. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. № 12. P. 1103.
2. Birshtein T. M., Zubkov V. A., Milevskaia I. S., Eskin V. E., Baranovskaya I. A., Koton M. M., Kudryavtsev V. V., Sklizkova V. P. // Europ. Polymer J. 1977. V. 13. № 5. P. 375.
3. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Беленький Б. Г., Колегов В. И. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 2. С. 387.
4. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л., 1986.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
6. Магарик С. Я., Тимофеева Г. Э., Бессонов М. И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 581.
7. Зубков В. А., Бирштейн Т. М., Милевская И. С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 1955.
8. Денисов В. М., Светличный В. М., Гиндин В. А., Зубков В. А., Кольцов А. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1948.
9. Wallach M. L. // J. Polymer Sci. 1967. № 5. P. 653.
10. Эскин В. Е., Барановская И. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2362.
11. Котон М. М., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Силинская И. Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 532.
12. Барановская И. А., Кудрявцев В. В., Дьяконова Н. В., Склизкова В. П., Эскин В. Е., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 604.
13. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986.
14. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solution. N. Y. 1971.
15. Perico A., Cuniberti C. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 823.
16. Барановская И. А., Волкова Л. А., Дьяконова Н. В., Магарик С. Я., Рудковская Г. Д., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2108.
17. Tsimplis C. W., Mayhan K. G. // J. Polymer Sci. 1973. V. 11. № 6. P. 1151.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
28.03.88

S. Ya. Magarik, I. A. Baranovskaya, V. P. Sklizkova, T. I. Zhukova,  
V. V. Kudryavtsev, M. M. Koton, V. Ye. Eskin

### ON THE EQUILIBRIUM RIGIDITY OF POLY-(4,4'-PHENYLENE) — PYROMELLITAMIDE ACID MACROMOLECULES

#### Summary

The equilibrium rigidity of poly-(4,4'-phenylene)pyromellitamide acid has been determined from the value of the intrinsic viscosity in  $\theta$ -conditions and from the value of reduced dynamic birefringence. The value of the statistical segment  $A = (60 \pm 10) \cdot 10^{-10}$  m was found being twice more than the  $A$  value for poly-(4,4'-oxydiphenylene)-pyromellitamide acid macromolecules having the similar structure, but with hinge connection.