

УДК 541.64:535.557

В. Н. Цветков, А. П. Филиппов

## ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

Методами двойного лучепреломления в потоке и вискозиметрии исследован ряд образцов полиамидокислоты в области ММ от  $6 \cdot 10^3$  до  $120 \cdot 10^3$  в разбавленных растворах в ДМАА и в ДМАА с добавкой 0,2 м. LiCl. Длина сегмента Куна *A* для молекул полиамидокислоты в ДМАА с добавкой LiCl равна  $141 \cdot 10^{-8}$  см, в чистом ДМАА —  $187 \cdot 10^{-8}$  см. Увеличение жесткости цепи с уменьшением ионной силы раствора интерпретируется как результат частичного разворачивания молекулярной цепи под действием электростатического отталкивания ее ионогенных карбоксильных групп. Полученные экспериментальные данные показывают, что ~80% фениленовых циклов включены в полимерную цепь полиамидокислоты в *мета*-положении.

Двойное лучепреломление в потоке (ДЛП) — один из наиболее эффективных методов исследования конформационных и оптических свойств молекул жесткоцепных полимеров. Применение метода ДЛП к разбавленным растворам ароматических ПА с разнообразной молекулярной структурой в широкой области молекулярных весов позволило установить ряд общих закономерностей в динамооптическом поведении макромолекул этого важного класса жесткоцепных полимеров [1].

К ароматическим ПА относятся также и полиамидокислоты, отличительная особенность которых заключается в наличии карбоксильных (потенцициально ионогенных) групп — заместителей в фениленовых циклах полимерной цепи.

Как известно, диссоциация и электростатическое отталкивание ионогенных групп макромолекул полизэлектролитов в водных растворах приводят к разворачиванию полимерных цепей и резкому изменению их конформационных гидродинамических и в особенности динамооптических свойств, что наблюдается не только в случае гибкоцепных [2], но также и у жесткоцепных полимеров [3]. Хотя исследования полиамидокислот обычно проводят не в водных, а в органических (традиционно амидных) растворителях, и в этих условиях нельзя исключить возможность диссоциации карбоксильных групп молекулярной цепи и соответственно проявления полизэлектролитных эффектов.

С учетом указанного, при динамооптических и вискозиметрических исследованиях полиамидокислот, производимых в настоящей работе, в качестве растворителей используют как чистый ДМАА, так и ДМАА, содержащий соль (ДМАА+0,2 м. LiCl), повышающую ионную силу раствора и способствующую подавлению возможных полизэлектролитных эффектов.

Исследовали образцы поли(4,4-дифенилен)пиромеллитамидокислоты ( $-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2-\text{CONH}-\text{(C}_6\text{H}_4)_2-$ , ПАК), полученные по ранее описанному методу [4] и различающиеся ММ.

Измерения ДЛП проводили стандартным фотоэлектрическим методом [1] с использованием модулятора эллиптической поляризации света, слюдяного эллиптического компенсатора (с разностью хода  $\Delta\lambda=0,092$  длины волны) и гелий-неонового лазера в качестве источника света. Применили титановый динамооптиметр с внутренним ротором длиной 3 см и зазором 0,022 см. При измерениях вязкости растворов пользовались капиллярным вискозиметром со временем течения растворителя ~60 с. (ДММА,  $\eta_0=1,02 \cdot 10^{-2}$  П, ДММА+0,2 м. LiCl,  $\eta_0=4,16 \cdot 10^{-2}$  П при  $21^\circ$ ).

Измерения вязкости растворов  $\eta$  показали, что величина  $\eta_{уд}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$  линейно зависит от концентрации  $c$  раствора как в чистом ДМАА, так и в содержащем LiCl, однако для одного и того же образца ПАК при равных с значениями  $\eta_{уд}/c$  в чистом ДМАА оказались выше, чем в солевом растворе. Полученные величины характеристической вязкости  $[\eta]$  для всех образцов в двух использованных растворителях приведены в таблице.

ДЛП для всех исследованных растворов положительно, и его величина  $\Delta n$  пропорциональна градиенту скорости  $g$ , что позволило надежно определить оптический коэффициент сдвига  $\Delta n/\Delta t = \Delta n/g(\eta - \eta_0)$  для каждого раствора. На рис. 1 представлены значения  $\Delta n/\Delta t$  в зависимости от эффективной концентрации раствора  $c$   $[\eta]$ . Из данных рис. 1 видно, что для растворов одного и того же образца в пределах погрешности опыта величина отношения  $\Delta n/\Delta t$  не меняется с концентрацией при изменении последней в пределах значений  $[\eta]$  с от 0,12 до 1,55. Этот факт означает отсутствие заметной роли эффекта макроформы в ДЛП изучаемых растворов (инкремент показателя преломления  $dn/dc \approx 0,2$ ), что характерно для жесткоцепных полимеров [1]. Значения  $\Delta n/\Delta t$  для всех исследованных образцов ПАК приведены в таблице. Как и  $[\eta]$ , значения  $\Delta n/\Delta t$  для растворов одного и того же образца в ДМАА больше, чем для его растворов в солевом растворителе.

Для растворов с характеристической вязкостью  $[\eta] > 100 \text{ см}^3/\text{г}$  были измерены углы  $\chi$  ориентации ДЛП при различных  $g$ . Зависимость  $\chi$  от  $g$  для некоторых растворов представлена на рис. 2. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые, проходящие через начало координат, что свидетельствует о молекулярной дисперсности исследуемых растворов и позволяет по наклонам прямых надежно определить величину  $\chi/g$  для каждого раствора. Концентрационная зависимость  $\chi/g$  для некоторых образцов ПАК представлена на рис. 3. Экстраполяция полученных кривых к условиям  $c \rightarrow 0$  дает величину характеристической ориентации  $[\chi/g] = \lim_{c \rightarrow 0} (\chi/g)$  для каждого из исследованных полимеров (таблица).

По экспериментальным величинам  $[\chi/g]$  были определены ММ образцов по соотношению

$$M = (1/G)RT[\chi/g]/[\eta]\eta_0, \quad (1)$$

в котором использовалось значение  $G = 0,63$ , предсказанное теоретически [5] и подтвержденное экспериментально [1] для кинетически жестких цепей. Значения ММ представлены в таблице. То обстоятельство, что вычисления по формуле (1) с использованием экспериментальных величин  $[\chi/g]$  и  $[\eta]$ , полученных для растворов ПАК в «засоленном» растворителе и в чистом ДМАА, приводят к совпадению в пределах погрешности значений ММ образцов, означает пропорциональное увеличение характеристической вязкости  $[\eta]$  и характеристической ориентации (отнесенной

#### Динамооптические и вискозиметрические характеристики образцов ПАК в ДММА и в ДМАА+0,2 м. LiCl

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$\frac{\Delta n}{\Delta t} \cdot 10^{10}, \text{ г}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^2$	$\left[ \frac{\chi}{g} \right] \cdot 10^5, \text{ с}$	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$\frac{\Delta n}{\Delta t} \cdot 10^{10}, \text{ г}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^2$	$\left[ \frac{\chi}{g} \right] \cdot 10^5, \text{ с}$	$M \cdot 10^{-3}$
ДМАА+2 м. LiCl								
1	4,8	108	1,7	120	6,2	135	2,0	124
2	4,2	103	1,4	111	6,0	135	1,7	107
3	3,5	104	0,83	82	4,0	138	0,94	90
4	3,3	106	0,77	79	4,7	143	1,03	84
5	2,8	107	0,46	55	3,1	141	0,51	63
6	1,26	96	0,10	27	1,37	129	0,10	29
7	0,88	95	—	(17)	0,90	125	—	—
8	0,57	91	—	(10,2)	0,60	106	—	—
9	0,37	80	—	(6,1)	0,39	97	—	—

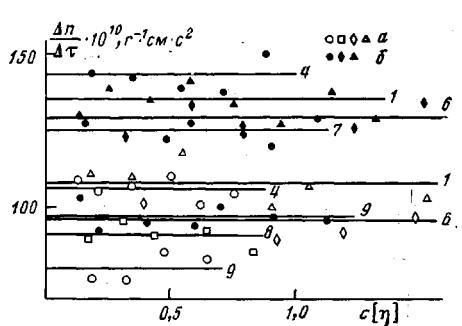


Рис. 1

Рис. 1. Оптические коэффициенты сдвига  $\Delta n/\Delta t$  для исследованных растворов ПАК в DMAA + 0,2 м. LiCl (а) и в DMAA (б) в зависимости от их эффективной концентрации  $c$ . Номера прямых соответствуют номерам образцов

Рис. 2. Зависимость  $\chi$  от  $g$  для некоторых растворов ПАК. Образец 3 в DMAA + 0,2 м. LiCl ( $c=0,420 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ ) (1); 0,331 (2); 0,258 (3); 0,193 (4); 0,127 (5); 0,064 (6) и в DMAA ( $c=0,437$ ) (7); 0,297 (8); 0,232 (9); 0,166 (10); 0,116 (11); 0,060 (12)). Образец 5 в DMAA + 0,2 м. LiCl ( $c=0,290$ ) (13); 0,241 (14); 0,190 (15); 0,142 (16); 0,095 (17); 0,041 (18) и образец 6 в DMAA ( $c=0,491$ ) (19); 0,410 (20); 0,337 (21); 0,260 (22))

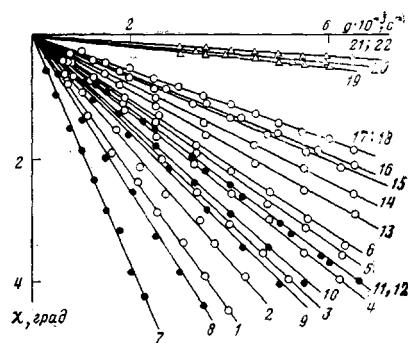


Рис. 2

к вязкости растворителя)  $[\chi/g]/\eta_0$  при переходе от растворителя с большой ионной силой к «незасоленному» DMAA.

Этот факт имеет важное значение, так как показывает, что увеличение значений  $[\chi/g]$ ,  $[\eta]$  и  $\Delta n/\Delta t$  с уменьшением содержания LiCl в растворе вызвано конформационными изменениями в полимерных цепях и не является следствием их деструкции или агрегации. Представляется логичным интерпретировать эти конформационные изменения как разворачивание полимерной цепи под действием отталкивания ее ионогенных групп. Обнаруженный эффект значительно слабее полиэлектролитных эффектов, наблюдавшихся в водных растворах полиэлектролитов [2, 3], однако он надежно фиксируется экспериментально.

Для растворов низкомолекулярных образцов 7–9 углы ориентации не измеряли вследствие их малости, поэтому ММ этих образцов были вычислены по значениям их характеристической вязкости в смеси DMAA + 0,2 м. LiCl с использованием экспериментальной зависимости, полученной нами для образцов 1–6

$$[\eta] = 2,23 \cdot 10^{-2} M^{0.85} \text{ см}^3/\text{г}, \quad (2)$$

и в предположении, что соотношение (2) справедливо во всей исследованной области ММ.

На рис. 4, согласно данным таблицы, представлена зависимость оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta t$  от ММ исследуемых образцов. Значения  $\Delta n/\Delta t$  увеличиваются с ростом ММ, приближаясь к предельному значению  $(\Delta n/\Delta t)_\infty$  в области больших ММ, где полимерная цепь имеет конформацию гауссова клубка. Представленная зависимость характерна для жесткоцепных полимеров и соответствует теории ДЛП для кинетически жестких червеобразных цепей [1], согласно которой

$$\Delta n/\Delta t = (\Delta n/\Delta t)_\infty M / (M + M_s) \quad (3)$$

$$(\Delta n/\Delta t)_\infty = B(\alpha_1 - \alpha_2) = B\beta A, B = (4\pi/45kT)(n^2 + 2)^2/n \quad (4)$$

Здесь  $A$ ,  $M_s$  и  $\alpha_1 - \alpha_2$  – длина, ММ и оптическая анизотропия сегмента Куна соответственно;  $\beta$  – анизотропия единицы длины червеобразной цепи, моделирующей молекулу полимера;  $n$  – показатель преломления растворителя (DMAA,  $n=1,435$ ).

Сопоставление экспериментальных кривых рис. 4 с равенствами (3) и (4) позволяет определить как  $\alpha_1 - \alpha_2 = \beta A$ , так и  $M_s$  для исследованных полимеров. Однако отсутствие низкомолекулярных образцов ПАК (для которых величины  $\Delta n/\Delta t$  были бы значительно меньше их предельного зна-

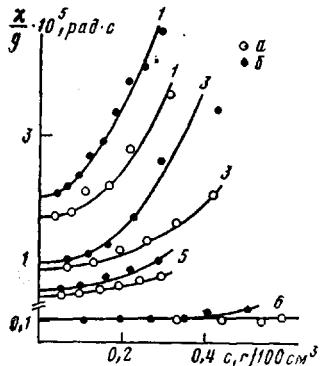


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $\chi \cdot 10^5$  от концентрации  $c$  для некоторых образцов ПАК в DMAA + 0,2 м. LiCl (а) и в DMAA (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов

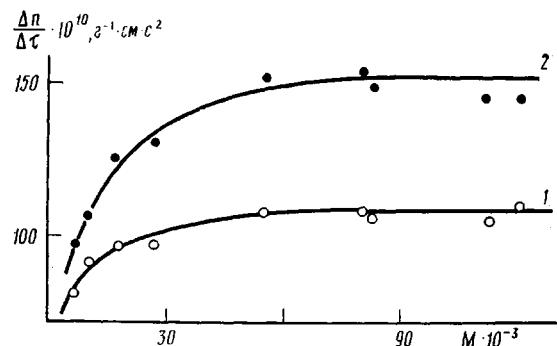


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $\Delta n/\Delta \tau$  от  $M$  для образцов в DMAA + 0,2 м. LiCl (1) и в DMAA (2)

чения  $(\Delta n/\Delta \tau)_\infty$ ) резко снижает точность, с которой может быть определена величина  $M_s$ . Поэтому из экспериментальных данных для ПАК нами используется лишь величина  $\beta A$ , определяемая из предельного значения  $(\Delta n/\Delta \tau)_\infty$  с достаточной точностью, а дальнейший анализ структуры и конформаций молекул ПАК проводили с привлечением твердо установленных данных о конформационных и оптических характеристиках ароматических ПА [1].

Как известно, конфигурация молекулярной цепи ПАК может быть существенно различной в зависимости от характера (*пара* или *мета*) при соединения карбоксильных групп COOH к фениленовым циклам цепи. Повторяющееся звено *мета*-изомерной цепи ПАК при вытянутой конформации последней представлено на рис. 5. Как для полиметафенилизофтalamида (**ПМФИФА**) (повторяющееся звено которого также представлено на рис. 5), основным механизмом гибкости цепи *м*-ПАК является внутримолекулярное вращение вокруг *мета*-ароматических связей N-фенилен и C-фенилен. При продвижении на длину мономерного звена  $\lambda$  вдоль по цепи ось вращения (направление  $\Delta$ ) смещается в нормальном к ней направлении на величину  $\delta$  и поворачивается на угол  $\theta = 60^\circ$ . Если не учитывать различия в валентных углах при атомах углерода и азота амидной группы (что в случае *мета*-ароматических полиамидов вполне допустимо), то длина повторяющегося звена в направлении цепи равна

$$\lambda = \delta \sin(\theta/2) + \Delta \cos(\theta/2), \quad (5)$$

а равновесная жесткость цепи определяется длиной сегмента Куна  $A$ , равной

$$A = \sigma^2 [\delta^2 + \Delta^2 (1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta)] / \lambda \quad (6)$$

Здесь  $\sigma$  — степень заторможенности вращений в полимерной цепи.

При средней длине каждой валентной связи, входящей в основную цепь ПА  $l (= 1,4 \cdot 10^{-8}$  см), согласно уравнениям (5) и (6), получим для ПМФИФА:  $\Delta = 4,5l = 6,3 \cdot 10^{-8}$  см,  $\delta = 0,866l$ ,  $\lambda = 4,329l = 6,06 \cdot 10^{-8}$  см,  $A = 14,2l\sigma^2 = 19,9 \cdot \sigma^2 \cdot 10^{-8}$  см. При тех же условиях для молекулярной цепи *мета*-ПАК имеем:  $\Delta = 12l = 16,8 \cdot 10^{-8}$  см,  $\delta = 1,73l$ ,  $\lambda = 11,23l = 15,72 \cdot 10^{-8}$  см,  $A = 38,7\sigma^2 l = 54,2 \cdot 10^{-8} \sigma^2$  см. Таким образом, если считать степени заторможенности  $\sigma$  в цепях ПАК и ароматического ПА совпадающими, то длина сегмента Куна  $A_{\text{ПАК}}$  для *мета*-изомера ПАК должна превосходить длину сегмента Куна  $A_{\text{ПМФИФА}}$  в  $54,2/19,9 = 2,72$  раз. Установленная на основании гидродинамических и динамооптических исследований растворов в DMAA, величина  $A_{\text{ПМФИФА}} = 45 \cdot 10^{-8}$  см ([1], с. 277, табл. 6.9). Отсюда следует, что для *мета*-изомера ПАК длина сегмента Куна равна  $A_{\text{ПАК}} = 45 \cdot 2,72 \cdot 10^{-8}$  см =  $122 \cdot 10^{-8}$  см.

Если в молекуле ПАК карбоксильные группы COOH являются *пара*-заместителями в фениленовом цикле, то в *пара*-положении к соответст-

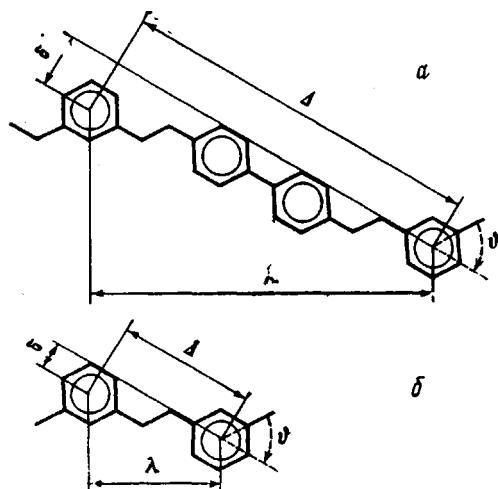


Рис. 5. Повторяющееся звено вытянутой *мета*-изомерной цепи ПАК (a) и такой же цепи ПМФИФА (б)

вующему циклу присоединены и амидные группы, и молекула ПАК становится полностью пара-ароматическим ПА, имеющим конформацию «ко-ленччатого вала» [1]. В этом случае  $\theta=0^\circ$  и, согласно уравнению (5),  $\lambda=-\Delta=16,8 \cdot 10^{-8}$  см, а гибкость молекулярной цепи становится значительно меньше, обеспечиваясь лишь механизмами, связанными с неравенством валентных углов при атомах С и N амидной группы и с тепловыми деформациями последней. Приравнивая равновесную гибкость *пара*-изомера ПАК (ППАК) гибкости полипарафенилентерефталамида (ППФТФА), получим для длины сегмента Куна  $A_{\text{ППАК}}=300 \cdot 10^{-8}$  см ([1], с. 277, табл. 6.9).

Оптическая анизотропия единицы длины молекулярной цепи  $\beta$  для *мета*- и *пара*-изомеров ПАК также должна различаться и в той же мере, в какой она различается для *мета*- и *пара*-ароматических ПА. Это различие в значительной степени вызвано отличием углов  $\theta$  ( $30^\circ$  и  $0^\circ$ ), образуемых осями вращения фениленовых циклов с направлением полимерной (червеобразной) цепи. Используя данные по оптической анизотропии ПМФИФА и ППФТФА ([1], с. 277, табл. 6.9), мы должны принять для МПАК  $\beta_{\text{МПАК}}=8 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> и для ППАК  $\beta_{\text{ППАК}}=17,5 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>.

Молекулярные цепи исследуемых нами образцов ПАК по своей структуре могут быть не однородны. Они содержат звенья *мета*- и *пара*-изомерной структуры, в среднем входящие в молекулу в мольных долях  $Z$  и  $1-Z$  соответственно. Значение  $Z$  априори неизвестно, но по крайней мере для высокомолекулярных образцов может быть определено при использовании приведенных выше экспериментальных данных.

Так, для образцов ПАК в DMAA+0,2 м. LiCl предельное значение  $(\Delta n/\Delta t)_\infty=108 \cdot 10^{-10}$  г<sup>-1</sup>·см·с<sup>2</sup>, что, согласно выражению (4), соответствует величине  $\beta A=141 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>. Кроме того, как и для сополимеров ароматических ПА и полиэфиров с *пара*- и *мета*-структурой повторяющихся звеньев ([1], с. 281), для образцов ПАК могут быть использованы соотношения

$$A^{-1}=ZA_{\text{МПАК}}^{-1}+(1-Z)A_{\text{ППАК}}^{-1} \quad (7)$$

$$\beta=Z\beta_{\text{МПАК}}+(1-Z)\beta_{\text{ППАК}}, \quad (8)$$

основанные на принципах аддитивности гибкостей и анизотропий компонентов соответственно.

Подставляя в уравнения (7) и (8) принятые выше значения  $A_{\text{МПАК}}=122 \cdot 10^{-8}$  см,  $A_{\text{ППАК}}=300 \cdot 10^{-8}$  см,  $\beta_{\text{МПАК}}=8 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>,  $\beta_{\text{ППАК}}=17,5 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> и экспериментально полученную для ПАК величину  $\beta A$ , находим  $Z=0,79$ ,  $\beta=10 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> и  $A=141 \cdot 10^{-8}$  см.

Таким образом, около восьмидесяти процентов повторяющихся звеньев цепи исследованных нами высокомолекулярных образцов ПАК имеют структуру, при которой пары карбоксильных (и соответственно амидных) групп присоединены к фениленовым циклам цепи в *мета*-положении.

Полученная для ПАК длина сегмента Куна соответствует значениям  $A$ , характерным для жесткоцепных полимеров с умеренно высокой равновесной жесткостью цепи.

Для растворов ПАК в чистом DMAA полученное экспериментально значение  $(\Delta n/\Delta \tau)_\infty = 143 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см} \cdot \text{с}^2$  соответственно  $\beta A = 187 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ . Учитывая, что анизотропия единицы длины  $\beta$  при конформационных изменениях цепи остается неизменной, для длины сегмента Куна в чистом DMAA находим  $A = (187/10) \cdot 10^{-7} = 187 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ .

Таким образом, разворачивание полимерной цепи ПАК в чистом DMAA, где полизелектролитные эффекты не подавлены, приводит к 30%-ному увеличению параметра равновесной жесткости  $A$ . Это изменение значительно меньше аналогичных эффектов, наблюдавшихся в водных растворах ионогенных полимеров, однако оно лежит далеко за пределами погрешности измерений.

Авторы благодарят Т. И. Жукову, любезно предоставившую образцы ПАК для исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В. Н. // Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 380 с.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. // Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 720 с.
3. Цветков В. Н., Захарова Э. Н., Крунчак М. М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 685.
4. Бессонов М. И., Когон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. // Полиимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
5. Chaeffey Ch. // J. Chim. Phys. 1966. V. 63. № 10. P. 1358.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9.02.88

V. N. Tsvetkov, A. P. Filippov

#### FLOW BIREFRINGENCE IN SOLUTIONS OF POLYAMIDOACIDS

##### Summary

Some PAA samples have been studied by flow birefringence and viscometry methods in the  $(6-120) \cdot 10^3 \text{ MM}$  range in dilute solutions in DMAA and DMAA with 0.2 M LiCl additive. The length of the Kuhn segment of PAA in DMAA with LiCl additive is equal to  $141 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , in pure DMAA — to  $187 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ . Increase of chain rigidity with decrease of the ionic strength of solution is explained as a result of partial unfolding of a molecular chain under the action of electrostatic repulsion of its ionogenic carboxyl groups. The obtained experimental data point out the incorporation of ~80% of phenylene cycles into the polymer chain in *meta*-position.