

УДК 541.64 : 532(77+54)

С. В. Бушин, К. П. Смирнов, Э. П. Астапенко

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ

Измерены характеристическая вязкость, поступательная диффузия и скоростная седиментация для растворов восьми образцов полиамидокислоты на основе пиромеллитового диангидрида и бензидина в интервале ММ $6,2 \cdot 10^3 - 118,6 \cdot 10^3$ в чистом ДМАА и в ДМАА с добавкой 0,2 моль/л LiCl (ДМАА/0,2 м. LiCl). Охарактеризован вклад зарядных эффектов в чистом ДМАА в эффективную поступательную подвижность в процессах седиментации и диффузии и в величину гидродинамического параметра A_0 . Приведены соотношения для расчета ММ из данных гидродинамических измерений в чистом ДМАА. Найдено, что сегмент Кунга составляет 84 Å по диффузии, а по вискозиметрическим данным 90 Å в ДМАА/0,2 м. LiCl или 112 Å в ДМАА.

Исследования гидродинамических свойств ароматического ПА в разбавленных растворах имеют важное значение в развитии современных представлений о структуре и конформации молекул жесткоцепных полимеров [1]. Изучаемая в настоящей работе полиамидокислота (ПАК) — один из представителей ароматических ПА.

Отличительной особенностью ПАК (осложняющей исследование ее молекулярных характеристик в растворе) является наличие карбоксильных групп в ее диангидридной компоненте, способных ионизироваться, сообщая раствору электролитные свойства. В связи с этим исследования молекулярных конформаций ПАК, так же как и других полионов в растворе, обычно связаны с необходимостью оценки или подавления полиелектролитных эффектов [2, 3].

В работе исследованы диффузия, седиментация и характеристическая вязкость ПАК на основе пиромеллитового диангидрида и бензидина (ПАК-ПМБ) в чистом ДМАА и в ДМАА с добавлением 0,2 моль/л LiCl (ДМАА/0,2 м. LiCl). Синтез полимера описан в работе [4].

Исходные образцы были получены в виде концентрированных растворов ПАК-ПМБ в ДМАА с содержанием полимера 7–12 вес.%¹. Для приготовления разбавленных растворов использовали ДМАА квалификации х.ч. (плотность $\rho_0 = 0,937$ г/мл, вязкость $\eta_0 = 1,02 \cdot 10^{-2}$ П при 21°); LiCl перед использованием сушили в муфельной печи при 450° в течение 3 ч.

Величины $[\eta]$ измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда. Время течения чистого ДМАА составляло 61 с, а ДМАА/0,2 м. LiCl 73 с. Зависимости приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации c линейны как в чистом ДМАА, так и в ДМАА/0,2 м. LiCl при концентрации полимера $> 0,05$ г/дл (рис. 1). Полученные величины $[\eta]$ представлены в табл. 1 и 2.

Измерения коэффициентов диффузии D выполнены на поляризационном диффузометре в стеклянной кювете длиной 30 мм по ходу луча по методике, описанной в работе [2]. По площадям под интерференционными кривыми найдены инкременты показателя преломления dn/dc . Средние по образцам значения dn/dc , полученные в чистом ДМАА и в ДМАА/0,2 м. LiCl, совпадают: $(dn/dc)_{sp} = 0,24$. Большая величина dn/dc позволяла проводить наблюдения диффузии при концентрациях полимера 0,02–0,07 г/дл. При этих концентрациях не наблюдали зависимости скорости диффузии от концентрации. Наблюдаемые кривые градиента концентрации симметричны. На рис. 2 представлены зависимости дисперсии диффузионной границы $\bar{\sigma}^2$ от времени t для растворов ПАК-ПМБ в ДМАА и в ДМАА/0,2 м. LiCl. Эти зависимости линейны. Величины коэффициентов D , найденных по наклону прямых, согласно уравнению $\bar{\sigma}^2 = 2Dt$ (t — время опыта), также представлены в табл. 1 и 2.

¹ Образцы ПАК-ПМБ синтезированы Т. И. Жуковой.

Таблица 1

**Гидродинамические характеристики и ММ образцов ПАК-ПМБ в ДМАА
с добавкой 0,2 м. LiCl**

Образец, №	$[\eta]$, дл/г	$D \cdot 10^7$, $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг/К
1	4,4	1,25	2,7	118,6	3,79
2	3,5	1,6	2,2	75,5	3,86
3	3,3	1,7	2,0	64,6	3,82
4	2,7	1,9	1,7	49,1	3,65
5	1,25	2,5	1,3	28,5	3,10
6	0,75	3,9	1,15	16,2	3,37
7	0,45	5,5	0,8	8,0	3,17
8	0,35	6,2	0,7	6,2	3,02

Таблица 2

Гидродинамические характеристики и ММ образцов ПАК-ПМБ в ДМАА

Образец, №	$[\eta]$, дл/г	$D \cdot 10^7$, $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$A_0^{\text{ЭФ}} \cdot 10^{10}$, эрг/К	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}$ (формула (8))	$M_{S\eta} \cdot 10^{-3}$ (формула (9))	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг/К (формула (15))	$A_0/A_0^{\text{ЭФ}}$
1'	5,4	1,9	2,0	57,0	3,96	112,9	115,5	3,75	0,96
2'	4,0	2,5	1,7	36,8	4,08	72,6	74,6	3,86	0,95
3'	3,7	2,7	1,5	30,1	4,01	59,4	60,9	3,80	0,95
4'	3,0	3,3	1,1	18,0	3,86	36,4	36,1	3,68	0,95
5'	1,4	4,6	1,0	11,8	3,62	23,4	23,8	3,43	0,86
6'	0,9	5,2	1,0	10,4	3,39	20,9	21,0	3,22	0,99
7'	0,5	7,5	0,7	5,0	3,16	10,1	10,2	3,00	1,00
8'	0,4	10,0	0,6	3,2	3,37	6,4	6,6	3,19	0,90
									$0,94 \pm 0,03$

Исследования седиментации выполнены на аналитической ультрацентрифуге фирмы МОМ (Венгрия) типа 3170/В, оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [1]. Коэффициенты седиментации измеряли в двусекторной кювете с насыщением при скорости вращения ротора 40 000 об/мин. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости S в ДМАА и ДМАА/0,2 м. LiCl для интервала концентраций 0,02–0,3 г/дл. Зависимости $1/S$ от c аппроксимированы прямыми $1/S = (1/S_0)(1 + k_S c)$ (S_0 – константа седиментации, k_S – концентрационный параметр). Величины S_0 приведены в табл. 1 и 2.

Величины фактора плавучести $1 - \bar{v}\rho_0$, найденные из циклометрических измерений в чистом ДМАА и в ДМАА/0,2 м. LiCl, равны соответственно 0,46 и 0,45 мл/г.

На рис. 4 по оси абсцисс отложены величины $[\eta]$, $\eta_0 D$ и $\frac{\eta_0 S_0}{1 - \bar{v}\rho_0}$ измененные в ДМАА/0,2 м. LiCl, а по оси ординат – те же величины, измеренные в ДМАА. Наблюдаемые соотношения между величинами гидродинамических характеристик в двух растворителях выражены прямыми. Этим прямым соответствуют уравнения

$$[\eta]_{II} = 1,16 \cdot [\eta]_I \quad (1)$$

$$(\eta_0 D)_{II} = 1,26 \cdot (\eta_0 D)_I \quad (2)$$

$$\left(\frac{\eta_0 S_0}{1 - \bar{v}\rho_0} \right)_{II} = 0,63 \cdot \left(\frac{\eta_0 S_0}{1 - \bar{v}\rho_0} \right)_I \quad (3)$$

в которых индексы I и II относятся к ДМАА/0,2 м. LiCl и чистому ДМАА соответственно.

Некоторое возрастание $[\eta]$ при замене растворителя I на растворитель II указывает на наличие небольшого конформационного полизелектролитного эффекта, вызванного разворачиванием полимера с уменьшением

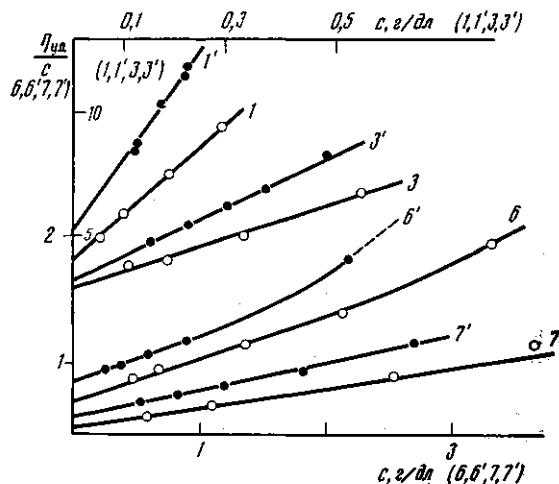


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации c для образцов ПАК-ПМБ в DMAA/0,2 м. LiCl (1, 3, 6, 7) и в DMAA (1', 3', 6', 7')

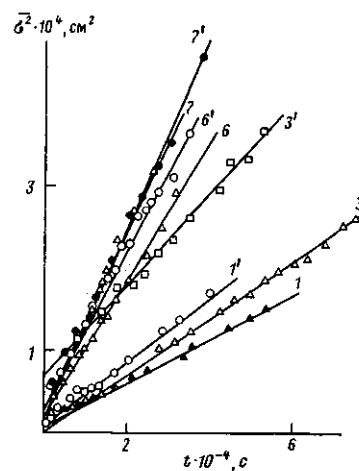


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости дисперсии диффузионной границы \bar{S}^2 от времени t для образцов ПАК-ПМБ в DMAA/0,2 м. LiCl (1, 3, 6, 7) и в DMAA (1', 3', 6', 7')

ионной силы раствора. Подобный (но значительно больший) эффект известен для гибкоцепных молекул [2, 3]. Для растворов ПАК он также наблюдался ранее [5].

Различия в D и S_0 в двух растворителях, фиксируемые уравнениями (2) и (3), вызваны в основной своей части полиэлектролитными эффектами другого рода, так называемыми зарядными эффектами, обусловленными электрическими полями, возникающими в области седиментационной или диффузионной границ полииона в растворе.

В табл. 1 и 2 представлены ММ образцов ПАК-ПМБ, найденные по формуле Сведберга [6]

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D} \frac{RT}{1 - \bar{v} \rho_0} \quad (4)$$

ММ, приведенные в табл. 2, получены из измерений D и S_0 в растворителе II и являются в связи с действием зарядных эффектов кажущимися M_{SD}^{kaj} . Как показано в работе [5], концентрация низкомолекулярного электролита, входящего в состав растворителя I, достаточна, чтобы устраниить полиэлектролитные эффекты в растворах ПАК-ПМБ. В связи с этим величины M_{SD} , представленные в табл. 1, являются истинными ММ. Кажущиеся ММ M_{SD}^{kaj} , найденные в растворителе II, существенно меньше в соответствии с равенствами (2) и (3), чем величины M_{SD} , полученные в растворителе I.

В табл. 1 и 2 приведены также величины гидродинамического параметра A_0 , рассчитанные из данных измерений $[\eta]$, D и S_0 по формуле [7]

$$A_0 = \eta_0 \left(\frac{D}{T} \right)^{\frac{n}{2}} \left(\frac{RS_0[\eta]/100}{1 - \bar{v} \rho_0} \right)^{\frac{n}{2}} \quad (5)$$

Величины A_0^{kaj} , представленные в табл. 2, выше соответствующих величин A_0 табл. 1. Их различие, согласно свойствам гидродинамического параметра A_0 [7], является выражением зарядных эффектов в растворителе II и не связано с незначительным электростатическим разворачиванием молекул ПАК-ПМБ в этом растворителе.

Введя характеристики K_D и K_S , учитывающие влияние зарядного эффекта на величины D_{II} и S_{0II} ПАК-ПМБ в чистом DMAA

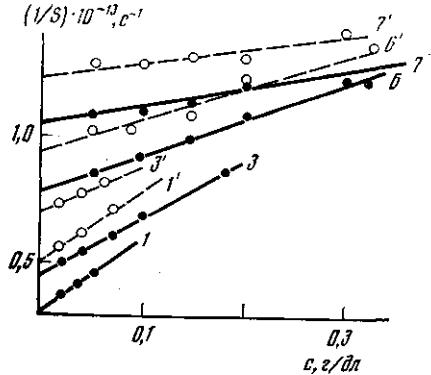


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $1/S$ от концентрации c для образцов ПАК-ПМБ в DMAA/0,2 м. LiCl (1, 3, 6, 7) и в DMAA (1', 3', 6', 7')

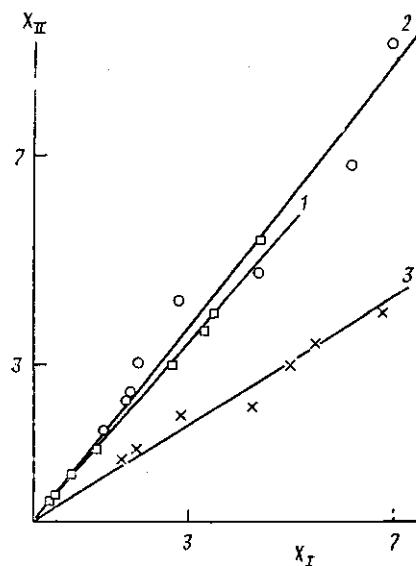


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости $[\eta]$ (1), $\eta_0 D \cdot 10^9$ (2) и $\frac{\eta_0 S_0}{1-\bar{v}\rho}$ (3), измеренные в DMAA/0,2 м. LiCl (X_I), от тех же величин, измеренных в DMAA (X_{II})

Рис. 4. Зависимости $[\eta]$ (1), $\eta_0 D \cdot 10^9$ (2) и $\frac{\eta_0 S_0}{1-\bar{v}\rho}$ (3), измеренные в DMAA/0,2 м. LiCl (X_I), от тех же величин, измеренных в DMAA (X_{II})

$$K_D = \frac{(\eta_0 D)_{II}}{(\eta_0 D)_I} \left(\frac{[\eta]_{II}}{[\eta]_I} \right)^{\frac{1}{2}} = 1,32 \quad (6)$$

$$K_s = \left[\left(\frac{\eta_0 S_0}{1-\bar{v}\rho_0} \right)_{II} / \left(\frac{\eta_0 S_0}{1-\bar{v}\rho_0} \right)_I \right] \cdot \left(\frac{[\eta]_{II}}{[\eta]_I} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,66, \quad (7)$$

целесообразно использовать следующие соотношения:

$$M_{D\eta} = \left(\frac{A_0 T}{\eta_{0II}} \right)^3 \left(\frac{D_{II}}{K_D} \right)^{-3} \left(\frac{[\eta]_{II}}{100} \right)^{-1} \quad (8)$$

$$M_{s\eta} = \left[\frac{R \eta_{0II}}{A_0 (1-\bar{v}\rho_0)_{II}} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{S_{0II}}{K_s} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{[\eta]_{II}}{100} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

позволяющие из измерений гидродинамических характеристик в чистом DMAA найти значения $M_{D\eta}$ и $M_{s\eta}$ истинных ММ образцов ПАК-ПМБ. Величины A_0 для образцов берутся из табл. 1. (Удобно ввести описание A_0 в виде уравнения $A_0 = 1,57 \cdot 10^{-10} M^{0,078}$, позволяющего исключить величины A_0 из уравнений (8) и (9).) Величины $M_{D\eta}$ и $M_{s\eta}$, найденные согласно формулам (8) и (9) из табл. 2 для гидродинамических характеристик ПАК-ПМБ в DMAA, приведены в табл. 2.

Согласно величинам параметров K_D и K_s , оцениваемым по формулам (6) и (7), зарядные эффекты меняют эффективные подвижности молекул полиэтина в равной мере как при поступательной диффузии, так и при скоростной седиментации в соответствии с теорией зарядных эффектов [6]. Это выражается соотношением

$$K_D - 1 = 1 - K_s \quad (10)$$

или (имея в виду соотношения (6) и (7)) равноценным ему соотношением

$$\frac{1}{f_{II}} = \frac{1}{2} \left[\frac{D_{II}}{kT} + \frac{N_A S_{0II}}{M(1-\bar{v}\rho_0)_{II}} \right] \quad (11)$$

Здесь D_{II}/kT — эффективная поступательная подвижность, наблюдаемая при диффузии полигона в растворителе II; $N_A S_{0II}/M(1-\bar{v}\rho_0)_{II}$ — эффективная поступательная подвижность, наблюдаемая при седиментации полигона в растворителе II. Истинная поступательная подвижность молекул полигона в растворителе II выражается так

$$\frac{1}{f_{II}} = \frac{\eta_{0I}}{\eta_{0II}} \left(\frac{[\eta]_I}{[\eta]_{II}} \right)^{1/2} \frac{1}{f_I}, \quad (12)$$

а в растворителе I

$$\frac{1}{f_I} = \frac{D_I}{kT} = \frac{N_A S_{0I}}{M(1-\bar{v}\rho_0)_I} \quad (13)$$

(f_I и f_{II} — коэффициенты поступательного трения макромолекулы в растворителях I и II соответственно).

Истинная величина гидродинамического параметра A_0 в растворителе II

$$A_{0II} = \frac{k\eta_{0II}(M[\eta]_{II}/100)^{1/2}}{f_{II}} \quad (14)$$

может быть найдена из измерений $[\eta]$, D и S_0 в растворителе II по формуле (15), получаемой из соотношения (14) после подстановки f_{II} из формулы (11),

$$A_{0II} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\eta_{0II} D_{II} (M[\eta]_{II}/100)^{1/2}}{T} + \frac{\eta_{0II} R S_{0II}}{(1-\bar{v}\rho_0)_{II}} \cdot \left(\frac{[\eta]_{II}/100}{M^2} \right)^{1/2} \right\} \quad (15)$$

Результаты расчета A_0 представлены в табл. 2. При расчете могут быть использованы величины M из табл. 1 или 2. Совпадение значений A_0 , приведенных в табл. 2 и 1 для двух растворителей, эквивалентно равенству (12), связывающему истинные поступательные подвижности молекул полигона в растворителях I и II, и является его экспериментальным подтверждением.

Уравнение (15) целесообразно представить в виде

$$\frac{A_0}{A_0^{*F}} = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{M}{M_{SD}^{kaj}} \right)^{1/2} + \left(\frac{M_{SD}^{kaj}}{M} \right)^{1/2} \right\} \quad (16)$$

Согласно формуле (16), истинная ММ пропорциональна кажущейся M_{SD}^{kaj} при наличии зарядного эффекта

$$M = C M_{SD}^{kaj} \quad (17)$$

Используя в левой части формулы (17) величину M_{SD} , найдем для коэффициента пропорциональности C значение $C = K_b/K_s = 1,32/0,66 = 2$ и, согласно соотношению (16), для величины A_0/A_0^{*F} значение $A_0/A_0^{*F} = 0,94$. Экспериментальные значения отношений A_0/A_0^{*F} приведены в табл. 2. Величины A_0 и A_0^{*F} брали из табл. 1 и 2 соответственно. Не наблюдается какой-либо тенденции к изменению A_0/A_0^{*F} с изменением ММ. Среднее по образцам значение $A_0/A_0^{*F} = 0,94 \pm 0,03$ совпадает с рассчитанным.

На рис. 5 приведены зависимости величин $\lg D$ и $\lg S$ для ДМАА/0,2 м. LiCl и $\lg [\eta]$ для ДМАА/0,2 м. LiCl и чистого ДМАА от $\lg M$ и аппроксимирующие их прямые. Получены следующие уравнения:

$$\begin{aligned} [\eta] &= 2,04 \cdot 10^{-2} M^{0,86} \text{ (мл/г)} \\ D &= 8,55 \cdot 10^{-5} M^{-0,56} \text{ (см}^2/\text{с) в ДМАА/0,2 м. LiCl} \\ S_0 &= 1,38 \cdot 10^{-15} M^{0,45} \text{ (с)} \end{aligned} \quad (18)$$

$$[\eta] = 1,07 \cdot 10^{-2} M^{0,94} \text{ (мл/г) в чистом ДМАА}$$

Повышенные величины показателей степени в этих уравнениях при учете умеренно высоких величин ММ свидетельствуют о существовании частичного протекания молекул ПАК-ПМБ. Увеличение показателя степени в уравнении для $[\eta]$ при переходе от ДМАА/0,2 м. LiCl к чистому

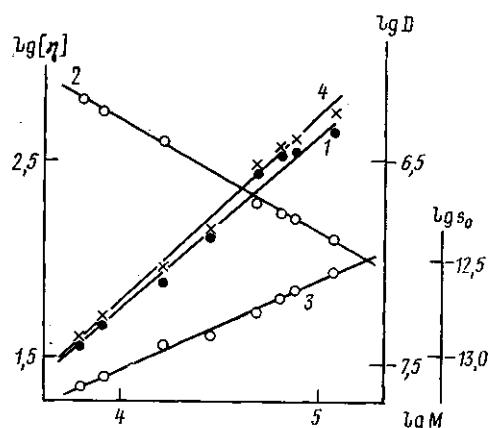


Рис. 5. Зависимости $\lg [\eta]$ (1, 4), $\lg D$ (2) и $\lg S_0$ (3), измеренные в DMAA/0,2 м. LiCl (1–3) и в DMAA (4), от $\lg M$

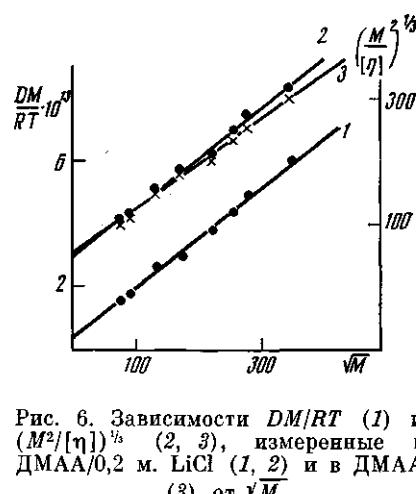


Рис. 6. Зависимости DM/RT (1) и $(M^2/[\eta])^{1/2}$ (2, 3), измеренные в DMAA/0,2 м. LiCl (1, 2) и в DMAA (3), от \sqrt{M}

DMAA связано с небольшим разворачиванием молекул, вызванным внутримолекулярными электростатическими взаимодействиями, проявляющимися в чистом DMAА.

Зависимости $[\eta]$ и D от M анализируются в соответствии с теориями гидродинамических свойств [8, 9] для модели частично протекаемой червеобразной цепи. Согласно работам [8, 9], зависимости DM/RT и $(M^2/[\eta])^{1/2}$ от $M^{1/2}$, представленные на рис. 6, аппроксимируются прямыми. Из наклонов прямых, равных $(P\eta_0 N_A)^{-1}(M_L/A)^{1/2}$ для диффузионных и $\Phi^{-1/2}(M_L/A)^{1/2}$ для вискозиметрических данных, найдены длины сегмента Куна $A_D=84 \text{ \AA}$ (прямая 1) и $A_\eta=90 \text{ \AA}$ (прямая 2) в DMAA/0,2 м. LiCl или $A_\eta=112 \text{ \AA}$ (прямая 3) в чистом DMAА. В расчете использованы теоретические значения для величины $P=5,11$ и для постоянной Флори $\Phi=-2,86 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ и значение M_L (ММ, приходящейся на единицу длины молекулы вдоль направления персистенции), равное $24,8 \text{ \AA}^{-1}$. Из отрезка, отсекаемого прямой 1 от оси ординат, равного $\frac{M_L}{3\pi\eta_0 N_A} \left(\ln \frac{A}{d} - 1,056 \right)$,

найден гидродинамический диаметр червеобразной цепи $d=10 \text{ \AA}$.

Сравнение количества мономерных единиц, приходящихся на сегмент Куна ПАК-ПМБ $A/\lambda=4,5-5,1$ ($\lambda=16,2 \text{ \AA}$) и *m*-фениленизофталамида 4,5–6,0 [10] (характеризующегося регулярными *мета*-поворотами связей вращения молекул и исследованного в тех же растворителях, что и ПАК-ПМБ), приводит к выводу о высоком содержании *мета*-изомера диангидридного компонента в молекулах ПАК-ПМБ.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность В. Н. Цветкову за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. М., 1986. С. 380.
- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах М.; Л., 1964. С. 720.
- Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., 1967. С. 400.
- Котон М. М., Яковлев Б. Н., Рудаков А. П., Князева Т. С., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Кулева М. М., Лайус Л. А. // Журн. прикл. химии. 1965. Т. 38. № 12. С. 2728.
- Vollmert B., Howath A. // Angew. Makromolek. Chemie. 1972. В. 23. № 302. С. 117.
- Svedberg T., Pedersen K. O. The Ultracentrifuge. N. Y., 1940.
- Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
- Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. No. 3. P. 407; 1974. V. 7. No. 1. P. 128.
- Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.

10. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Павлов Г. М., Бушин С. В., Астапенко Э. П., Бойков А. А., Шильдлева Н. А., Диценко С. А., Маличенко Б. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2343.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1.03.88

S. V. Bushin, K. P. Smirnov, E. P. Astapenko

HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF POLYAMIDE ACID IN SOLUTION

Summary

Intrinsic viscosity, translational diffusion and velocity sedimentation of solutions of eight samples of polyamide acid on the basis of pyromellite dianhydride and benzidine have been measured in the $(6.2-118,6) \cdot 10^3$ MM range in pure DMAA and DMAA with 0.2 mol/l LiCl additive (DMAA/0.2 M LiCl). Contribution of charge effects in pure DMAA into effective translational mobility in sedimentation and diffusion processes and into the hydrodynamic parameter A_0 value was estimated. Expressions for calculation of MM from the data of hydrodynamic measurements in pure DMAA were derived. The value of the Kuhn segment was found being equal to 84 Å from diffusion data and to 90 Å from viscometry data for DMAA/0.2 M LiCl or 112 Å in DMAA.