

УДК 541.64:532.58

ЭФФЕКТЫ ПРОТЕКАНИЯ И ОБЪЕМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЦЕПЯХ ПОЛУЖЕСТКОГО СУЛЬФАТИРОВАННОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА¹

© 1997 г. Г. М. Павлов*, Е. В. Корнеева**, Ю. А. Федотов***

*Институт Физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, 1

**Институт высокомолекулярных соединений
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

***Научно-производственное объединение "Полимерсинтез"
600016 Владимир, ул. Фрунзе, 77

Поступила в редакцию 05.03.97 г.

Принята в печать 21.05.97 г.

Проведена интерпретация гидродинамических данных, полученных при исследовании в 0.1 M NaCl сульфатированного ароматического полиамида на основе изофтальевой кислоты в интервале молекулярных масс $10 < M \times 10^{-3} < 145$. Рассчитаны величины структурной и электростатической составляющих равновесной жесткости цепи. Сумма этих составляющих рассматривается как нижний предел значения сегмента Куна для цепей полиамида в растворах 0.1 M NaCl. Обсуждаются значения длины полимерной молекулы M_L . При ее оценке предложено учитывать число молекул растворителя, жестко связанного с полимерной молекулой. Использование теории Грэя–Блюмфельда–Хирста для червеобразных цепей с объемным набуханием позволяет разделить вклады гидродинамического протекания и объемного набухания в коэффициент поступательного трения. Критерием при этом служат теоретическая оценка равновесной жесткости и оценки гидродинамического диаметра цепи.

ВВЕДЕНИЕ

Полиэлектролиты являются предметом постоянного исследования в связи с их важной ролью в живой природе и в различных технологических процессах [1–3]. Исследование заряженных полимерных цепей представляет также фундаментальный интерес в связи с изучением и моделированием процессов самоорганизации макромолекул, поскольку это более сложные объекты по сравнению с линейными нейтральными полимерами. Полиэлектролиты – полимеры с переменной жесткостью цепи, которая определяется линейной плотностью зарядов, ионной силой раствора и структурой повторяющегося звена. В полиэлектролитных цепях, контурная длина которых превышает характеристический размер – радиус экранирования Дебая–Хюккеля, возможно также проявление объемных эффектов. Изменяя ионную силу раствора, можно изменять как близкодействие, так и дальнодействие в цепях одного и того же полиэлектролита. Сильные электростатические взаимодействия осложняют изучение молекулярных характеристик таких полимеров. Адекватные результаты, поддающиеся количеств-

венной интерпретации, могут быть получены методами молекулярной гидродинамики лишь в области ионных сил $i \gg i_0$, где i_0 – ионная сила полиэлектролитного раствора в чистой воде.

В последнее время появились как новые теоретические подходы [4, 5] к описанию поведения этого более сложного по сравнению с нейтральными классом полимеров, так и ионогенные полимеры нового класса. В частности, были синтезированы водорастворимые ароматические полиамиды, гетероамиды, полифенилены [6–10]. В указанных полимерах гидрофобный остов молекулы обрамлен достаточным для растворения в воде числом ионных групп. В полимерах подобного строения (нейтральных или ионогенных) возможно, при сохранении химической структуры, варьирование жесткости цепи в довольно широких пределах путем включения фенильных циклов в основную цепь различными способами [11]. Нейтральные аналоги этих полимеров зачастую молекулярно растворимы лишь в концентрированных минеральных кислотах, что ограничивает возможности их исследования и применения.

В настоящей работе обсуждаются результаты гидродинамических исследований одного из таких полимеров – сульфатированного ароматического полиамида, полученного на основе изофтальевой кислоты (ПАСАИ).

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33847а).

Таблица 1. Гидродинамические и молекулярные характеристики ПАСАИ в 0.1 М NaCl при 25°C

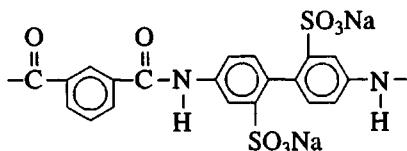
$[\eta]$, см ³ /г	$D \times 10^7$, см ² /с	$s \times 10^{13}$, с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$(L/k^{-1})^*$	$(L/A_{\text{теор}})^{**}$
170	1.95	5.1	145	325	51.7
142	2.05	4.8	129	289	46.0
88	3.1	4.4	78	175	27.8
52	3.9	3.7	52	116	18.5
38	4.9	3.5	40	90	14.3
36	5.6	3.0	30	67	10.7
15.5	8.5	1.95	13	29	4.6
12	9.7	1.85	10	24	3.7

* Отношение контурной длины молекулы к радиусу экранирования Дебая–Хюкеля.

** Максимальное число сегментов Куна в макромолекуле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер имеет структурную формулу повторяющегося звена



и следующие характеристики: инкремент показателя преломления $\Delta n/\Delta c = 0.16$ см³/г, фактор плавучести $(1 - \varphi p_0) = 0.448$. Изучение проводили в водном 0.1 М NaCl; плотность растворителя $p_0 = 0.999$ г/см³ и вязкость $\eta_0 = 0.897$ сП. Все величины приведены для 25°C. Условия синтеза полимера и проведения гидродинамических исследований были описаны ранее [12, 13].

Таблица 2. Параметры соотношений Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для молекул полиамида ПАСАИ в 0.1 М NaCl для 25°C

Соотношение	b_i	$\pm \Delta b_i$	K_i	r_i^*
$[\eta]-M$	0.98	0.035	1.37×10^{-3}	0.9962
D_0-M	-0.61	0.024	2.87×10^{-4}	0.9955
s_0-M	0.39	0.024	5.88×10^{-15}	0.9889
$[\eta]-s_0$	2.43	0.21	2.58	0.9776
$[\eta]-D_0$	-1.60	0.057	488	0.9963
D_0-s_0	-1.50	0.15	25.9	0.9706

* Коэффициент линейной корреляции в построениях типа $\lg[\eta] = b_1 \lg M + \lg K_1$.

Полимер проявляет полиэлектролитное поведение в чистой воде [13, 14], которое может быть в той или иной степени подавлено введением в раствор низкомолекулярной соли. Для молекулярных исследований ряда образцов ПАСАИ был выбран растворитель 0.1 М NaCl, в котором первичные полиэлектролитные эффекты не возмущают транспорта молекул при их гидродинамическом исследовании, а полиэлектролитная природа полимера проявляется лишь в изменении близкодействия и дальнодействия в цепях ПАСАИ. В табл. 1 представлены значения характеристических вязкостей $[\eta]$, коэффициентов диффузии D_0 и седиментации s_0 , а также рассчитанные по Сведенбергу значения ММ. В табл. 2 приведены параметры соотношений типа Марка–Куна–Хаувинка, связывающие гидродинамические характеристики с ММ и рассчитанные по методу наименьших квадратов на основе результатов, представленных в табл. 1. Эти соотношения получены для области $10 < M \times 10^{-3} < 145$. Между скейлинговыми индексами с учетом погрешностей их определения выполняются известные соотношения [13], характерные для линейных полимергомологов.

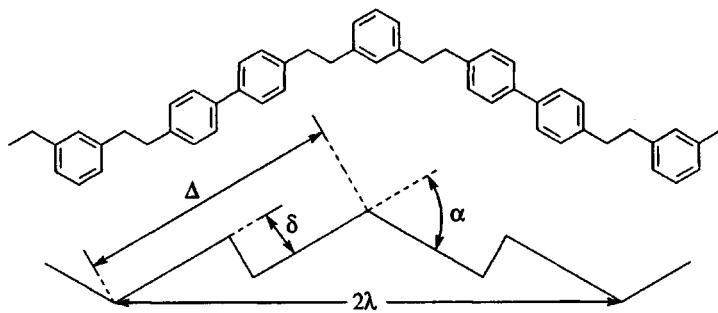
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нижний теоретический предел структурной жесткости ПАСАИ

Вращение в цепях ПАСАИ осуществляется в основном благодаря наличию фенильных циклов в *мета*-положении. Для цепи с полной свободой вращения вокруг связей, около которых вращение возможно, может быть рассчитана с применением методов статистической механики величина длины сегмента Куна A_f . Подобный подход с

успехом применялся при изучении различного типа жесткоцепных полимеров [11, 15, 16]. Ниже

представлено повторяющееся звено ПАСАИ и соответствующая ему система виртуальных связей.



При расчете A_f для цепи с данной структурой повторяющегося звена возможно применение результата, полученного Бенуа для целлюлозной цепи [17], с такой же системой виртуальных связей повторяющегося звена

$$A_f \lambda = \delta^2 + \Delta^2(1 + \cos\alpha)/(1 - \cos\alpha)$$

$$\lambda = \delta \sin(\alpha/2) + \Delta \cos(\alpha/2)$$

При построении и расчетах все валентные связи в цепи приняты равными $l = 1.4 \text{ \AA}$, а валентные углы 120° . В этом случае получаем следующие оценки: $\Delta = 16.8 \text{ \AA}$, $\delta = 1.1 \text{ \AA}$, $\alpha = 60^\circ$, $\lambda = 15.8 \text{ \AA}$ и $A_f = 53.8 \text{ \AA}$, где λ – проекция повторяющегося звена на направление цепи, A_f – длина сегмента Куна, полученная в предположении полной свободы вращения в цепи. Величина A_f является минимальной оценкой равновесной жесткости нейтральной цепи и оценкой структурной составляющей равновесной жесткости соответствующей полизелектролитной цепи.

Электростатическая составляющая равновесной жесткости

В теории полизелектролитов [4, 5, 18, 19] в качестве меры длины используется величина радиуса экранирования Дебая–Хюкеля k^{-1} . Это расстояние, на которое распространяется действие электрического поля отдельного заряда, помещенного в среду, содержащую другие заряды:

$$k^{-1} = (8\pi\lambda_B \mu)^{-1},$$

где $\lambda_B = (e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon kT)$ – радиус Бъеррума, характеризующий экранирующее действие растворителя, e – элементарный заряд, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура; $\mu = (1/2)\sum n_i Z_i^2$ – ионная сила раствора, n_i – число i -х ионов в единице объема, а Z_i – величина заряда i -го иона в единицах e .

Заряды, находящиеся по цепи на расстоянии $l < k^{-1}$, вызывают дополнительное электростатическое близкодействие, которое приводит к повышению жесткости цепи. Электростатическая составляющая персистентной длины (длины сегмента Куна) может быть рассчитана с учетом концепции конденсации противоионов Manning [18, 20] по формуле

$$a_e = k^{-1}/4\lambda_B$$

Для полизелектролитов рассматривается концепция аддитивности жесткости [21]. Полная жесткость цепи является суммой структурной и электростатической составляющих

$$A = A_{\text{стр}} + A_e$$

Заметим, что предположение об аддитивности жесткости, по-видимому, применимо только в случае полизелектролитов, несущих одноименные заряды на цепи, и неприменимо для полиамфолитов, в которых возможно как электростатическое отталкивание, так и электростатическое притяжение. Интересно отметить, что концепция аддитивности жесткости в цепях одноименно заряженных полизелектролитов противоположна концепции аддитивности гибкости [11], применяемой для нейтральных полимеров, в которых жесткость определяется только той или иной свободой вращения в цепях. В нашем случае имеем $I = 0.1 \text{ M}$, $\lambda_B = 7.1 \text{ \AA}$, $k^{-1} = 9.6 \text{ \AA}$, $A_e = 2a_e = 6.5 \text{ \AA}$.

Заряды, находящиеся вдоль по цепи на расстоянии $l > k^{-1}$, вызывают электростатическое дальнодействие. В нашем случае контурная длина молекулы $L > k^{-1}$ (табл. 1), т.е. необходимо учитывать влияние электростатических объемных эффектов на размеры цепи.

*Масса единицы
длины полиэлектролитной цепи*

Знание массы единицы длины полимерной молекулы M_L необходимо при интерпретации гидродинамических данных. Эту величину (фактор смещения по Yamakawa [22] $M_L = M/L = M_0/\lambda$ (M_0 – ММ повторяющегося звена) оценивают обычно либо из данных по РСА, либо используя только структурную формулу повторяющегося звена. В редких случаях экстражестких макромолекул [23, 24] возможна оценка этой величины, исходя из гидродинамических данных с использованием теорий, описывающих фрикционное поведение модели слабоизогнутого стержня (цилиндра) в области предельно малых относительных контурных длин ($L/A < 2.3$, $L \gg d$) [25]. Практически мы не располагаем данными в этой области ММ.

Можно предположить, что молекулы полиэлектролита, находящиеся в растворе, “жестко” связывают часть молекул растворителя [26, 27] с помощью сильных электростатических взаимодействий. Это необходимо учитывать при расчете величины M_L . Такое связывание молекул растворителя может происходить вследствие гидратации ионов [28] и микрокластеризации воды амидной группой [29, 30]. В этом случае для расчета M_L запишем выражение

$$M_L^* = (M_0 + nH_2O)/\lambda,$$

где M_0 – ММ повторяющейся единицы “сухой” полимерной цепи, n – число молекул воды, “жестко” связанных с частью молекулы, соответствующей повторяющейся единице цепи. В качестве оценки величины n на основе литературных данных [27–30]

примем $n = 12$, тогда $M_L^* = 4.65 \times 10^9 \text{ см}^{-1}$ (при $n = 0$, $M_L = 3.3 \times 10^9 \text{ см}^{-1}$). Величину M_L^* использовали при оценке равновесной жесткости полимерной цепи.

*Применение
теории Грея–Блюмфельда–Хирста*

Проведенный анализ показывает, что нижний предел величины равновесной жесткости цепей ПАСАИ позволяет отнести их к классу полужестких молекул, т.е. молекул, в которых обычно проявляется внутримолекулярное протекание. Сопоставление значений контурных длин макромолекул с величиной радиуса экранирования Дебая–Хюкеля свидетельствует о необходимости также учета эффектов электростатического набухания цепей наряду с эффектами протекания. Одновременный учет обоих эффектов с количественным разделением их вкладов в размеры цепи является нерешенной задачей (по терминологии

Fujita [31]) также и для нейтральных полимеров. В настоящий момент не существует теорий или обоснованных приемов, количественно разделяющих влияние объемного набухания и протекания на гидродинамические характеристики цепи в растворе. Оба эффекта пытались учесть в работах [32–35]. Однако аналитическое выражение может быть получено только на основе теории Грэя–Блюмфельда–Хирста для поступательного трения червеобразных цепей в области достаточно больших ММ. Это выражение имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} [S]P_0N_A = & [3/(1-\varepsilon)(3-\varepsilon)]M_L^{(1+\varepsilon)/2}A^{-(1-\varepsilon)/2} \times \\ & \times M^{(1-\varepsilon)/2} + [M_L P_0/3\pi] \times \\ & \times [\ln(A/d) - (1/3)(A/d)^{-1} - \phi(\varepsilon)], \end{aligned} \quad (1)$$

где $P_0 = 5.11$ – гидродинамический параметр Флори, ε – параметр, характеризующий объемное набухание цепей, $\phi(\varepsilon)$ – функция, которая может быть табулирована на основе теории [34].

Было показано [36, 37], что теория позволяет описывать поведение гибкоцепных макромолекул в термодинамически хороших растворителях во всем интервале ММ и приводит к адекватным оценкам длины сегмента Куна для таких молекул.

Ключевым вопросом при применении соотношения (1) является определение параметра ε . В случае гибкоцепных полимеров отличие скейлинговых индексов от 0.5 приписывается влиянию объемных эффектов, и параметр ε [38] рассчитывается в соответствии с соотношением $\langle h^2 \rangle \propto M^{1+\varepsilon} (\langle h^2 \rangle)$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи) с помощью следующей формулы:

$$\varepsilon = (2b_\eta - 1)/3 = 2b_D - 1 = (2/3)\Delta b_\eta = 2\Delta b_D$$

Для жесткоцепных полимеров отличие скейлинговых индексов от 0.5 связано с протеканием макромолекул, а объемными эффектами в большинстве случаев пренебрегают. Очевидно, что возможны промежуточные ситуации, когда

$$\Delta b_\eta \equiv b_\eta - 0.5 = \Delta b_0 + \Delta b_n,$$

где Δb_0 – отклонение, связанное с объемными эффектами, а Δb_n – отклонение, связанное с протеканием макромолекул. В этом случае параметр ε может быть рассчитан как

$$\varepsilon = 2\Delta b_{D0} = (2/3)\Delta b_{\eta 0}$$

Проблема как раз заключается в обоснованном разделении отклонений скейлинговых индексов на две составляющие. Возможным критерием в этом случае может являться величина гидродинамического диаметра, однако она определяется из гидродинамических данных с большой погрешностью.

Для изучаемого ПАСАИ в 0.1 М NaCl можно констатировать следующее.

1. Величина b_{η} больше предельного значения, наблюдаемого для гибкоцепных молекул с объемными эффектами ($b_{\eta} > 0.8$) [31], поэтому необходимо учитывать протекание молекулярных цепей.

2. Теоретическая оценка нижнего предела величины $A_f = 60.3 \text{ \AA}$ свидетельствует о том, что цепи ПАСАИ характеризуются повышенным значением равновесной жесткости, в 3 раза превосходящим значения для гибкоцепных полимеров [39].

3. Контурная длина цепи во всех случаях превышает величину радиуса Дебая–Хюкеля, поэтому необходимо учитывать также влияние электростатических эффектов дальнодействия.

Поскольку в нашем случае возможны оба эффекта, приводящие к отличию скейлинговых индексов от 0.5, будем варьировать величину параметра ϵ и применять для каждого значения ϵ уравнение (1). Нижний предел ($\epsilon_{\min} = 0$) соответствует случаю отсутствия объемных эффектов, верхний ($\epsilon_{\max} = 0.32$) – отсутствию эффектов протекания. Варьируя ϵ в указанных пределах, получаем, используя построения (рис. 1), соответствующие уравнению (1), различные значения величин A и d . При этом учитываем, что, во-первых, величина A не может быть меньше теоретического значения $A_f = 60.3 \text{ \AA}$; во-вторых, оценки гидродинамического диаметра должны носить разумный характер. Результаты представлены на рис. 2 в виде зависимостей A и d от ϵ . Оказывается, что величина ϵ может меняться в пределах $0 \leq \epsilon \leq 0.19$, следовательно $\Delta b_0 \leq 0.29$, а $\Delta b_n \leq 0.19$. Вклад объемных эффектов в отклонение скейлинговых индексов от 0.5 составляет более половины от общего отклонения.

Аналогичный анализ может быть проведен с использованием вискозиметрических данных. При этом, полагая, что размеры молекул одинаковы в явлениях поступательного и вращательного трения, можно получить, как было показано ранее [36], соотношение

$$[S]P_0N_A = (M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3}$$

В этом случае вискозиметрические данные представляются в координатах $(M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3} = f(M^{1+\epsilon/2})$, где $f(M^{1+\epsilon/2})$ – правая часть уравнения (1).

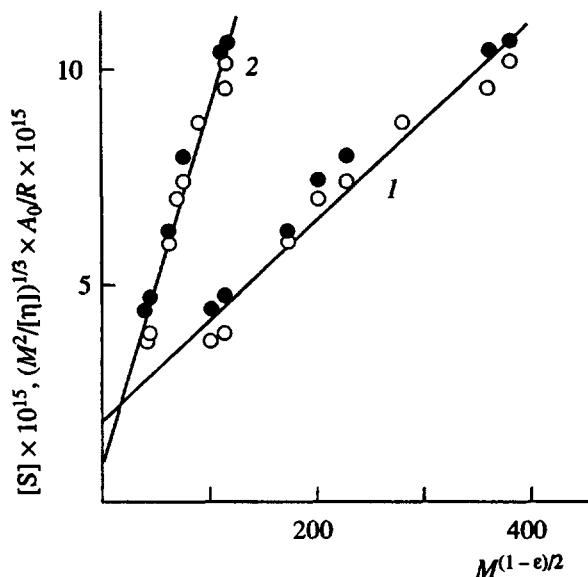


Рис. 1. Зависимости $[S] \equiv s_0\eta_0/(1 - \nu\rho_0)$ (светлые точки) и $(M^2/[\eta])^{1/3}A_0/R$ (темные точки) от $M^{(1-\epsilon)/2}$ при $\epsilon = 0$ (1) и 0.2 (2). При построении использовали теоретическое значение гидродинамического инварианта $A_0 = kP_0^{-1}\Phi_0^{1/3} = 3.84 \times 10^{-10}$.

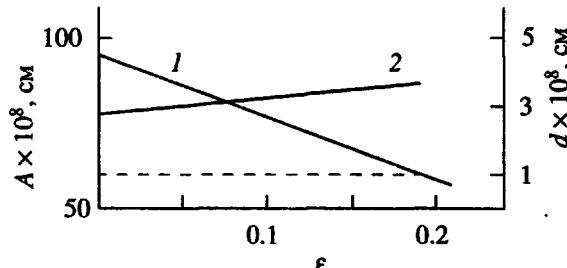


Рис. 2. Зависимости величин длины сегмента Куна A (1) и гидродинамического диаметра d (2), получаемых из построения на рис. 2, от величины параметра ϵ . Штриховая прямая соответствует значению $A_{\text{теор}} = A_{\text{стр}} + A_{\epsilon}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поведение молекул сульфатированного ароматического полиамида на основе изофталевой кислоты в 0.1 М NaCl водном растворе может быть адекватно описано в рамках теории поступательного трения червеобразных цепей, в которых одновременно проявляются эффекты гидродинамического протекания и объемного набухания. При количественной оценке величины равновесной жесткости и гидродинамического диаметра необходимо учитывать, что для таких сильно взаимодействующих с растворителем

систем расчет фактора смещения M_L должен проводиться с учетом числа молекул растворителя, жестко связанных с полимерной цепью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mandel M. // Encyclopedia of Polym. Sci. and Engineer / Ed. by Mark H.F., Pikales N.M., Overberger Ch.G., Mendes G. New York: Wiley, 1990.
2. Macro-ion Characterization from Dilute Solutions to Complex fluids / Ed. by Schmitz K.S. Washington, DC.: Am. Chem. Soc. 1994.
3. Dautzenberg H., Jaeger W., Kotz J., Phillip B., Seidel Ch., Stscherbina D. Polyelectrolytes. Munich.: Hanser Publ., 1994.
4. Barrat J.-L., Joanny J.-F. // Advances in Chem. Phys. Ed. by Prigogine I., Rice S.A. 1996. V. 94. P. 1.
5. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
6. Vandenberg E., Diveley W., Filer L., Patel S., Barth H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 11. P. 3745.
7. Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина Н.А., Камалевский Е.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 403.
8. Gieselman M., Reynolds Y. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 4832.
9. Zhang B., Weiss R.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. № 1. P. 91.
10. Wegner G., Rulkens R., Kowitz C., Meyer W., Schulze M. Abstrs of 1st Intrn. Symp. on Polyelectrolytes. Potsdam, 1995. P. 20, 97.
11. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. М.: Наука, 1986.
12. Pavlov G.M., Komeeva E.V., Yevlampieva N.A., Fedotov A.Yu. Abstrs of 1st Intrn. Symp. on Polyelectrolytes. Potsdam, 1995. P. 90.
13. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Федотов А.Ю., Полушкина Г.Ф., Андреева И.Е. // Прикл. химия. 1996. Т. 69. № 5. С. 824.
14. Кирш Ю.Э., Федотов А.Ю., Иудина Н.А., Артемов Д.Ю., Януль Н.А., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1127.
15. Tsvetkov V.N., Korshak V.V., Shtennikova I.N., Raubach H., Krongauz E.S., Pavlov G.M., Kolbina G.F. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 4. P. 645.
16. Павлов Г.М., Козлов А.Н., Яконсон С.М., Усова С.В., Эфрос Л.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 30.
17. Benoit H. // J. Polym. Sci. 1948. V. 3. P. 376.
18. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. С-Пб.: Химия, 1992.
19. Smits R.G., Kuil M.E., Mandel M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 25. P. 6808.
20. Manning G.S. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 924.
21. Odijk T., Houwaert A.C. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1978. V. 16. № 3. P. 627.
22. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7, № 1. P. 128.
23. Yanaki T., Norisuye T., Fujita H. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1462.
24. Murakami H., Norisuye T., Fujita H. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 345.
25. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
26. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1964.
27. Water in Polymer / Ed. by Rowland S.P. Am. Chem. Soc. Symp. 127. Washington, 1980.
28. Gordon J.E. The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions. New York: Wiley, 1975.
29. Rault J. Abstrs of 5th Eur. Polym. Feder. Symp. Basel, 1994. P. 1.277.
30. Le Huy M., Rault J. // Polymer. 1994. V. 35. № 1. P. 136.
31. Fujita H. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 179.
32. Птицын О.Б., Эйзнер Ю.Е. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 12. С. 2464.
33. Tschoegl N.W. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 2. P. 473.
34. Gray G., Bloomfield V., Hearst J. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1493.
35. Sharp P., Bloomfield V. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 5. P. 2149.
36. Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.В., Курочкин К.В., Байков В.Е., Ушакова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1190.
37. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Михайлова Н.А., Иванова Н.П., Панарин Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1647.
38. Птицын О.Б., Эйзнер Ю.Е. // Журн. техн. физики. 1959. Т. 29. № 9. С. 1105.
39. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

Percolation and Volume Interaction Effects in the Chains of Semirigid Sulfatized Aromatic Polyamide

G. M. Pavlov*, E. V. Korneeva**, and Yu. A. Fedotov***

* Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, St. Petersburg, 198904 Russia

** Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

*** Polimersintez Research and Production Association,
ul. Frunze 77, Vladimir, 600016 Russia

Abstract—Interpretation of the hydrodynamic data for sulfatized aromatic polyimide based on isophthalic acid in the molecular-mass range $10 < M \times 10^{-3} \text{ g} < 145$ in 0.1 M NaCl solution is proposed. The structural and electrostatic contributions to the equilibrium stiffness of the chain are calculated. The sum of these contributions is treated as a lower limit of the Kuhn segment length for polyamide chains in 0.1 M NaCl solutions. Calculation of the molecular mass per unit length M_L is discussed. It is suggested that evaluation of M_L should take into account the number of solvent molecules strongly bound to the polymer molecule. Application of the Gray–Bloomfield–Hearst theory for wormlike chains with volume swelling allows one to separate the contributions of hydrodynamic percolation and volume swelling to the translational friction coefficient. An analytical estimate for the equilibrium stiffness and the estimates for the hydrodynamic diameter of the chain are used as the criteria.