

УДК 541.64.535.5:546-325

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ДЕСТРУКЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИ(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

© 2003 г. И. А. Стрелина, О. В. Окатова, Д. М. Волохова,
Г. Ф. Колбина, П. Н. Лавренко

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

Поступила в редакцию 18.03.2002 г.
Принята в печать 04.09.2002 г.

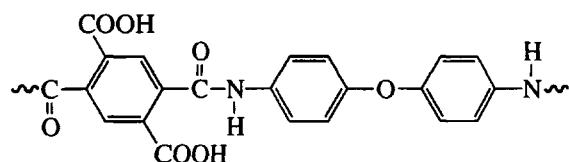
Исследованы поступательная диффузия и двойное лучепреломление в потоке в растворе поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитамидокислоты в ДМФА, ДМФА + LiCl и 96%-ной H_2SO_4 . По гидродинамическим данным, полученным на разных стадиях гидролитической деструкции полимера при комнатной температуре, охарактеризована скорость деструкции молекул полиамидокислоты в 96 %-ной H_2SO_4 . Показана синхронность изменения величин характеристической вязкости и характеристического двулучепреломления в процессе деструкции, представляющая принципиальную возможность определения оптической анизотропии макромолекул в квазиравновесных условиях существования сернокислотного раствора полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Жесткоцепные гетероциклические полимеры с высокой хемо- и термостойкостью и исключительными прочностными характеристиками, как правило, хорошо растворяются в концентрированных минеральных кислотах, образуя в них стабильные молекулярно дисперсные растворы, что стимулировало их интенсивные исследования методами молекулярной гидродинамики и оптики [1]. Лишь при повышенных температурах в сернокислотном растворе наблюдается гидролитическая деструкция этих полимеров, причем исследования молекулярных свойств образующихся продуктов [2, 3] подтвердили вероятностный характер процесса деструкции [4].

Полиамидокислоты (ПАК), важные полупродукты химии полиимидов, в отличие от большинства ароматических полиамидов, не стабильны как в блоке, так и в растворе [5]. К ним относится и исследованная в настоящей работе полиамидо-

кислота на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (**ПАК ПМ**).



Молекулярные свойства этого полимера в растворе в ДМАА и ДМФА с добавками соли достаточно подробно исследованы в работах [6–9]. Было показано, в частности, что проведение поликонденсации в ДМАА приводит к образованию ПАК ПМ с $M_w/M_n = 2–5$ [6, 7], а тот же процесс в умеренно концентрированных растворах в ДМФА – к более однородным продуктам с $M_w/M_n = 2–2.4$ [5]. ММ продукта не превышает обычно 1×10^5 .

Гидродинамические исследования осложнены нестабильностью растворов ПАК и необходимостью введения низкомолекулярного электролита (соли) для подавления электролитической диссоциации карбоксильных групп. Последнее, однако, не всегда необходимо и определяется, очевид-

E-mail: strelina@mail.macro.ru (Стрелина Ирина Анатольевна).

Физические характеристики растворителей при 26°C

Растворитель	Плотность ρ_0 , г/мл	Вязкость $\eta_0 \times 10^2$, г/см с	Показатель преломления n_D
96%-ная H_2SO_4	1.834	19.80	1.4269
ДМФА	0.949	0.85	1.4282
ДМФА + 0.1 M LiCl	0.954	0.90	1.4297

но, наличием в растворителе влаги. Так, полиэлектролитные эффекты были зафиксированы в растворах ПАК ПМ в ДМАА [7], в N-метил-2-пирролидоне [8] и при проведении седиментационного анализа ПАК ПМ в ДМФА [9]. В то же время в ДМАА и ДМФА с добавкой LiBr и без нее в работе [8] полиэлектролитные эффекты не наблюдались. В результате были определены коэффициенты a , b , K_η и K_s в уравнениях Марка–Куна–Хаувинка для характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициента седиментации s_0 молекул ПАК ПМ в растворе

$$[\eta] = K_\eta M^a$$

$$s_0 = K_s M^{1-b}$$

В ДМАА получены $K_\eta = 2.3 \times 10^{-4}$, $a = 0.78$ [8]. В ДМАА + 0.1 M LiBr $K_\eta = 1.85 \times 10^{-4}$, $a = 0.80$, $K_s = 2.7 \times 10^{-15}$ с, $1-b = 0.39$ [6]. В ДМФА + 0.1 M LiBr $K_s = 3.9 \times 10^{-15}$, $1-b = 0.39$ [9]. Анализ конформационных параметров привел к выводу о высокой гибкости цепи ПАК ПМ.

В настоящей работе гидродинамические и динамооптические данные привлечены к характеристике гидролитической деструкции ПАК ПМ в 96%-ной серной кислоте и к выяснению возможности молекулярных исследований ПАК ПМ в этом растворителе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленный образец ПАК ПМ (продукт АД-9103) производства НПО “Пластик”, полученный в виде 18%-ного раствора в ДМФА. Исходный раствор хранили при пониженной температуре. Для исследований в серной кислоте полимер в виде тонкой пленки получали высушиванием до постоянной массы в

вакууме (1×10^{-3} мм рт. ст.) тонкого слоя сусла на стеклянной поверхности. До растворения полученную пленку хранили в комнатных условиях в течение времени $t_{пл}$. Растворы готовили при комнатной температуре, регистрируя время контакта полимера с кислотой t_k .

В качестве растворителей использовали ДМФА, ДМФА с добавлением свежепрокаленной соли LiCl и 96%-ную H_2SO_4 (таблица).

Гидродинамические исследования проводили при 26°C, динамооптические – при 21°C. Молекулярную массу рассчитывали по диффузионно-вискозиметрическим данным, полученным в ДМФА + 0.1 M LiCl ($c_{LiCl} = 0.449\%$). Данные обрабатывали методом наименьших квадратов.

Вязкость раствора измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда в условиях пренебрежимо малых поправок на кинетическую энергию и градиентную зависимость. Значение характеристической вязкости $[\eta]$ получали экстраполяцией приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ к нулевой концентрации, выполненной в соответствии с уравнением Хаггинса $\eta_{уд}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_X c$, где c – концентрация раствора, $[\eta] = \lim_{(c \rightarrow 0)} \eta_{уд}/c$, k_X – константа Хаггинса.

Свободную диффузию молекул ПАК ПМ в растворе исследовали конвекционным методом в диффузометре конструкции Цветкова [1], оснащенном интерферометрической системой регистрации и специальной ячейкой с тефлоновым вкладышем толщиной $h = 2.0$ см [10]. В этой ячейке на раствор с концентрацией c_1 насылаивали раствор с концентрацией c_2 , приписывая получаемый коэффициент диффузии средней концентрации $\bar{c} = (c_1 + c_2)/2$ и выполняя условие дифференциальной диффузии $\Delta c = c_1 - c_2 \ll \bar{c}$. Симметричные интерференционные кривые обрабатывали в гауссовом приближении, рассчитывая дисперсию $\bar{\sigma}^2$ распределения макромолекул dc/dx по смещениям x по формуле

$$\bar{\sigma}^2 = (a^2/8)/[\arg \operatorname{erf}(aH/Q)]^2,$$

где H и Q – максимальная ордината и площадь интерференционной кривой, $\arg \operatorname{erf}$ – аргумент интеграла вероятности, a – двоение шпатов (0.11 см).

Зависимость $\bar{\sigma}^2$ от времени t аппроксимировали

линейной функцией, определяя по ее наклону коэффициент диффузии

$$D = (1/2) \partial \bar{\sigma}^2 / \partial t$$

Величину площади под диффузионной кривой использовали для расчета инкремента показателя преломления следующим образом:

$$dn/dc = (\lambda/ab)Q/\Delta c$$

Здесь λ – длина световой волны, b – расстояние между интерференционными полосами (0.15 см).

ДЛП в потоке Δn исследовали в цилиндрическом тефлоновом приборе [1] с радиусом внутреннего ротора $R = 2.3$ см. Длина ротора по ходу луча $l = 6.0$ см, зазор между ротором и статором $\Delta R = 0.06$ см. Градиент скорости потока в зазоре рассчитывали по формуле $g \sim 2\pi vR/\Delta R$, где v – частота вращения ротора (с^{-1}). Двойное лучепреломление, возникающее в растворе в поле потока, измеряли с помощью визуальной компенсационной схемы [1]. В качестве компенсатора использовали слюдянную пластинку с разностью оптического хода $\delta = 0.0389\lambda$, рассчитывая Δn по формуле $\Delta n = (\delta/l)\sin 2\phi$ (ϕ – угол поворота компенсатора при данном градиенте g). Источником света служила ртутная лампа ($\lambda = 546.1$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства ПАК в органическом растворителе

Молекулярные характеристики ПАК ПМ определяли в ДМФА гидродинамическими методами, подавляя возможные полиелектролитные эффекты [6, 9] добавлением LiCl. Вискозиметрические данные представлены на рис. 1 в виде зависимости η_{ud}/c от c , которую аппроксимировали линейной функцией. Для ПАК ПМ в ДМФА (точки 1) получили $[\eta] = 1.2$ дл/г. В 0.1 M LiCl (2) и 1.5 M LiCl (3) точки практически совпадают, приводя к $[\eta] = 1.4$ дл/г и $k_X = 0.5$. Видно, что добавление соли (увеличение ионной силы раствора) не сопровождается уменьшением $[\eta]$; это свидетельствует об отсутствии заметного конформационного “разворачивания” макромолекул ПАК ПМ вследствие их ионизации в ДМФА.

Более сильные эффекты от введения соли наблюдали в явлении свободной диффузии молекул ПАК ПМ в ДМФА, в 0.1 M LiCl и 0.2 M растворах

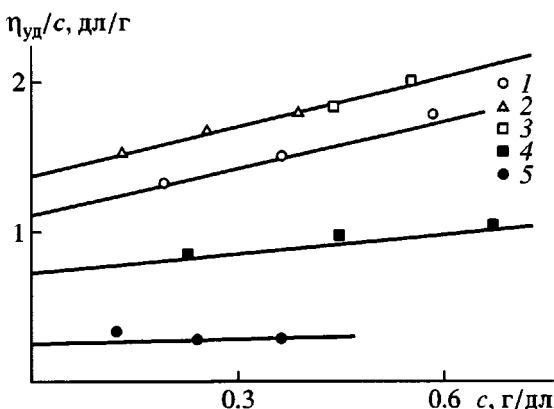


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости раствора ПАК ПМ при 26°C в ДМФА (1), 0.1 M LiCl (2), 1.5 M LiCl (3) и в 96%-ной H₂SO₄ (4, 5). Время хранения пленки в сухом состоянии $t_{pl} = 43$ (4) и 44 суток (5). Время хранения кислотного раствора ПАК ПМ $t_k = 3.5$ (4) и 43 ч (5). Кривая 5 – в координатах $3(\eta_{ud}/c) - (1/3)c$.

LiCl в ДМФА. Во всех этих растворителях ПАК ПМ растворялась полностью, о чем судили по одноковому значению инкремента показателя преломления (в соответствии с близкими показателями преломления растворителей). Его среднее значение $(dn/dc)_{546} = 0.19 \pm 0.02$ мл/г совпадает с данными работы [9] и согласуется с показателями преломления полимера (1.63 [5]) и растворителей.

Представленные на рис. 2 интерференционные диффузионные кривые были симметричными (рис. 2а), их обрабатывали в гауссовом приближении, рассчитывая дисперсию концентрационной границы $\bar{\sigma}^2$ методом “площадей и максимальных ординат” [1]. Результаты обработки представлены на рис. 3 в виде зависимости $\bar{\sigma}^2$ от времени. Точки 1 получены при средней концентрации раствора $\bar{c} = 0.94$ г/дл, а точки 2, 3 – при много меньшей концентрации, 0.059 г/дл. Однаковый наклон зависимости $\bar{\sigma}^2$ от t показывает, что в диапазоне концентраций 0.06–0.94 г/дл скорость диффузии молекул ПАК ПМ в ДМФА практически не зависит от концентрации раствора.

В то же время из рис. 3 следует, что эта скорость падает при добавлении соли, причем значительно сильнее, чем растет вязкость растворителя. В 0.1 M LiCl и 0.2 M LiCl (точки 4 и 5) величина D в 2.3 и 3.5 раза ниже, чем в ДМФА (точки 1–3), а в 1.5 M LiCl (точки 6) диффузия полимерных ча-

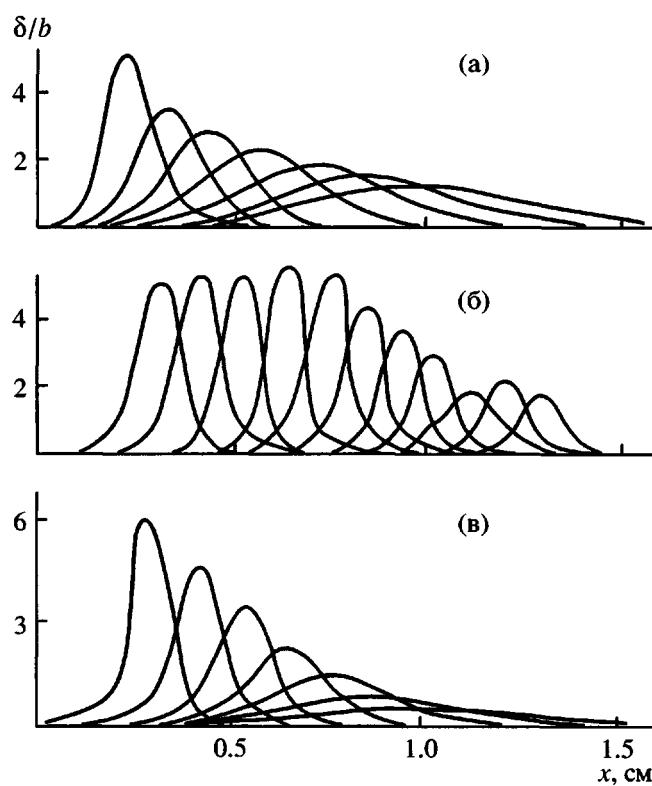


Рис. 2. Контур интерференционной полосы и его изменение во времени в процессе диффузии ПАК ПМ при 26°C в ДМФА (а), 0.1 М LiCl (б) и 96%-ной H_2SO_4 (в). Для наглядности каждая вторая кривая смещена вправо на 0.115 см. Концентрация раствора $c = 0.059$ (а), 0.072 (б) и 0.102 г/дл (в). Время регистрации (слева направо): $t = 1, 2, 3, 5, 8, 11$ и 17 ч (а); $t = 4, 8, 16, 25, 33, 43, 49, 57, 61, 65$ и 69 ч (б); $t = 1.5, 4, 9.5, 23, 47, 83$ и 119 ч (в).

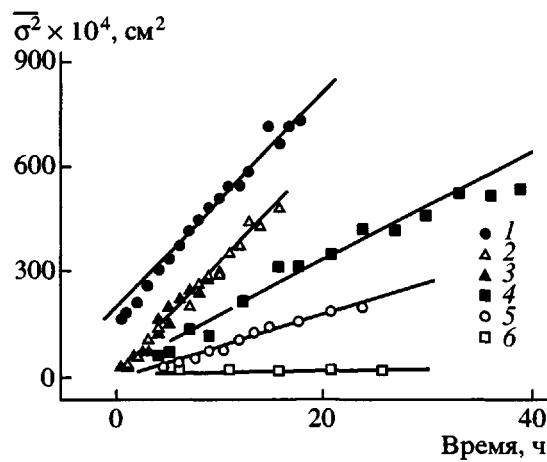


Рис. 3. Изменение во времени дисперсии диффузионной границы раствор–растворитель для ПАК ПМ в ДМФА (1–3), 0.1 М LiCl (4), 0.2 М LiCl (5) и 1.5 М LiCl (6) при 26°C. Средняя концентрация $\bar{c} = 0.936$ (1), 0.059 (2), 0.054 (3), 0.058 (4), 0.056 (5) и 0.072 г/дл (6).

стич практически полностью подавлена ($D \sim 0$). Наблюдаемое уменьшение коэффициента диффузии макромолекул в 0.1 М LiCl связано с подавлением зарядовых эффектов, а дальнейшее изменение D находится в качественном согласии с увеличением кажущегося значения ММ при повышении содержания соли в растворителе [11]. Контур диффузионной кривой при большем содержании соли (рис. 2б) не “расплывается” во времени, а площадь под кривой сильно уменьшается к концу опыта, указывая на сокращение “видимой” части полимерного вещества в растворе. Дальнейшее добавление соли (до 2.5 М LiCl) приводит к неустойчивому (при комнатной температуре) состоянию раствора, граничащему с условиями его кристаллизации.

Полученные в 0.1 М LiCl значения $[\eta]$ и D использовали для расчета ММ образца ПАК ПМ по формуле

$$M_{D\eta} = 100(A_0 T / D \eta_0)^{1/3} / [\eta], \quad (1)$$

где A_0 – гидродинамический инвариант [12]. Используя $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/град моль $^{1/3}$, $[\eta] = 1.4$ дл/г и $D = 2.2 \times 10^{-7}$ см 2 /с, получили $M_{D\eta} = (80 \pm 10) \times 10^3$. Сравнение этой величины с данными работ [6, 8] подтверждает надежность молекулярной характеристики ПАК ПМ в ДМФА + 0.1 М LiCl.

Динамооптические свойства ПАК ПМ в ДМФА представлены на рис. 4 в виде зависимости

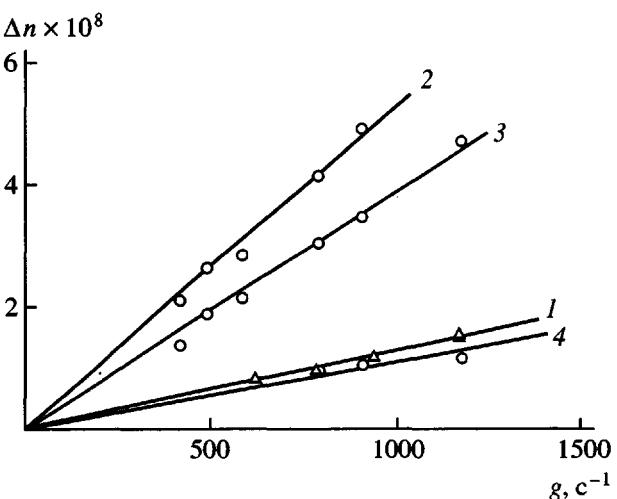


Рис. 4. Зависимость Δn от g при 21°C для ПАК ПМ в ДМФА при $c = 0.148$ г/дл (1) и в 96%-ной H_2SO_4 при $c = 0.118$ г/дл после 1 (2), 5 (3) и 26 ч хранения (4). Точки 1 – в масштабе $\Delta n - (1/2)g$.

двулучепреломления Δn , возникающего в растворе в поле потока, от градиента g . Линейный характер зависимости $\Delta n(g)$ позволил оценить значение оптического коэффициента сдвига $\Delta n/g(\eta - \eta_0) = 42.5 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^2$, которое оказалось выше соответствующего значения, полученного в DMAA + + 3% LiCl для поли-*m*-фениленизофталамида (ПМФИФА) [13, 14], но ниже величины $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$ для других полиамидокислот [1].

Стабильность и деструкция

При комнатной температуре ПАК ПМ, нестабильна как в сухом, так и в растворенном состоянии [5]. В процессе сушки пленки (30 мин при 80°C или 5 дней при 23°C) η_{ud} падает почти вдвое [15]. Качественным подтверждением разрушения сухой пленки служит повышение ее хрупкости во времени. По нашим данным, о нестабильности сухой пленки ПАК ПМ в комнатных условиях можно судить по величине характеристической вязкости. Значение $[\eta]$ уменьшается при хранении пленки так, что $1/[\eta]$ линейно растет с t_{pl} : $1/[\eta] = 1/[\eta]_{\text{исх}}(1 + k_{pl}t_{pl})$, где t_{pl} – время хранения пленки (мин), $[\eta]_{\text{исх}}$ – значение $[\eta]$ при $t_{pl} = 0$ и k_{pl} – константа скорости эффекта. Для ПАК ПМ в 96%-ной H₂SO₄ при 26°C получили $k_{pl} = 2 \times 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$.

Старение ПАК ПМ в растворе протекает по деструкционному механизму [16], ускоряется при повышении содержания влаги и проявляется как в падении $[\eta]$, так и в понижении ММ, которое будем описывать уравнением [17]

$$1/M = (1/M_{\text{исх}}) + (1/M_0)(k/2)t, \quad (2)$$

где $M_{\text{исх}}$ и M – исходное и текущее значения ММ, M_0 – масса мономерного звена, содержащего одно место потенциального разрыва макроцепи, k – константа скорости деструкции, t – время деструкции (мин). При этом предполагается, что деструкция протекает по вероятностному закону. Используя $M_0 = 418$ и данные работы [8], для ПАК ПМ в ДМФА при 20°C получили $k = 3 \times 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$. Низкое значение k (медленная деструкция) объясняет возможность молекулярной характеристики ПАК ПМ в квазистационарных условиях существования полимерного раствора в ДМФА.

Изменение относительной вязкости η/η_0 раствора ПАК ПМ в 96%-ной серной кислоте, фиксируемое с начала контакта полимера с кислотой,

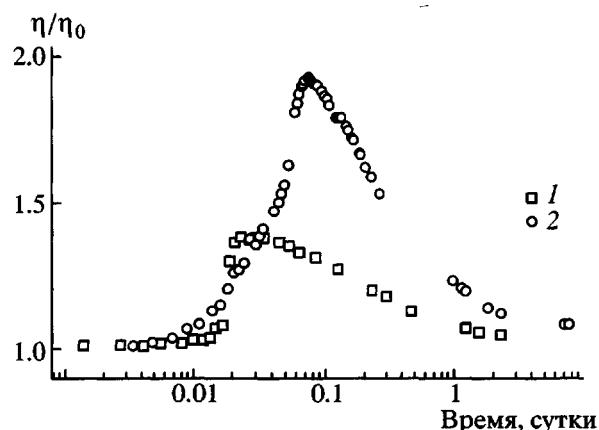


Рис. 5. Изменение во времени (в полулогарифмических осях) относительной вязкости η/η_0 раствора ПАК ПМ в 96%-ной H₂SO₄ при 26°C; концентрация полимера 0.54 (1) и 1.41 г/дл (2).

представлено на рис. 5. Первоначально указанное отношение повышается во времени (растворение полимера), а по достижении максимума – монотонно и необратимо понижается вследствие гидролитической деструкции полимера. Так, $[\eta]$ понижается с 0.26 до 0.08 дл/г за 40 ч хранения кислотного раствора ПАК ПМ при 26°C (точки 4 и 5 на рис. 1). При умеренной деструкции это изменение можно описать уравнением $1/[\eta] = 1/[\eta]_{\text{исх}}(1 + k_k t_k)$, где t_k – время хранения кислотного раствора (мин), $[\eta]_{\text{исх}}$ – значение $[\eta]$ при $t_k = 0$ и k_k – константа скорости падения $[\eta]$. Для ПАК ПМ в 96%-ной H₂SO₄ при 26°C получили $k_k = 1.2 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

К характеристике эффекта привлекли диффузионные данные, которые, в сочетании с вискозиметрическими, позволяют рассчитать ММ полимера. Типичные интерферограммы, полученные в разные моменты времени t в процессе диффузии молекул ПАК ПМ в 96%-ной H₂SO₄ (рис. 2в), были достаточно симметричными и могли быть обработаны в гауссовом приближении. Отметим, что значение инкремента показателя преломления dn/dc для продуктов деструкции равно $0.18 \pm 0.02 \text{ мл/г}$ и совпадает с таковым в DMAA + 0.1 M LiCl, что свидетельствует об одинаковой растворимости ПАК ПМ в этих растворителях.

Заметное уменьшение площади под кривыми на рис. 2в в процессе эксперимента (почти втрое) может быть отражением нарастающей во времени неоднородности полимерного образца, преимуще-

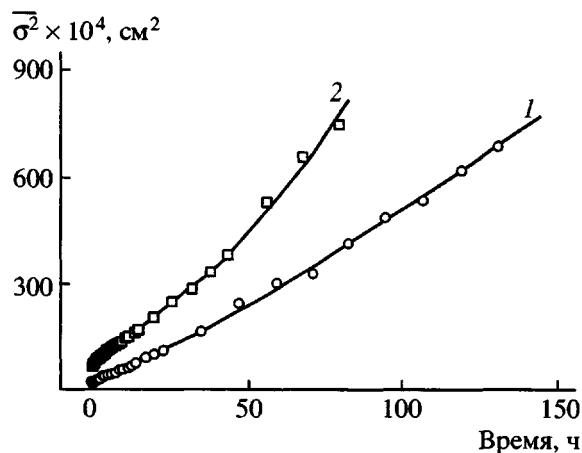


Рис. 6. Изменение во времени дисперсии диффузионной границы раствор-растворитель для ПАК ПМ в 96%-ной H_2SO_4 при 26°C при $t_{\text{пп}} = 2$ (1) и 8 суток (2), $t_k = 2$ (1) и 5 ч (2). Средняя концентрация раствора $\bar{c} = 0.051$ (1) и 0.056 г/дл (2).

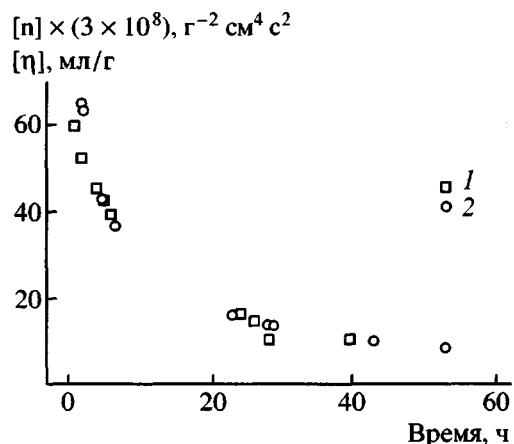


Рис. 7. Изменение величин $[n]$ (1) и $[\eta]$ (2) во времени для ПАК ПМ в 96%-ной H_2SO_4 при 21°C .

ственno за счет появления очень мелких фрагментов макромолекул. Доля таких фрагментов, становящихся “невидимыми” (выходящих из массы частиц, формирующих диффузионную границу) непрерывно растет во времени, а их источником могут быть разрушающиеся концы макромолекул.

Расплывание диффузионной границы во времени описывали зависимостью $\bar{\sigma}^2(t)$, представленной точками на рис. 6. Видно, что зависимость эта не линейна с редко наблюдаемым искривлением вверх. Ее наклон (текущее значение D) растет во времени, отражая увеличение подвижности диффундирующих частиц. Факт этот согласу-

ется с представлением об уменьшении размеров диффундирующих частиц вследствие разрушения макромолекул в сернокислотном растворе, следующим из одновременного падения $[\eta]$.

Параметры деструкции

Для характеристики деструкции макромолекул использовали уменьшение во времени массы макрочастиц, рассчитанной по “текущим” значениям $[\eta]$ и D по формуле (1). Понижение ММ в ходе деструкции описывали константой скорости деструкции k , которую рассчитывали по выражению (2). Для ПАК ПМ в 96%-ной H_2SO_4 при 26°C получили значение $k = 8 \times 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$. Разрушение ПАК ПМ в сернокислотном растворе протекает, таким образом, почти на два порядка быстрее, чем в ДМФА ($3 \times 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$), но, тем не менее, не мгновенно. Это дало возможность предпринять исследование оптических свойств ПАК ПМ в 96%-ной H_2SO_4 , проводя короткие по времени опыты.

При более высокой температуре гидролиз ПАК ПМ в 96%-ной H_2SO_4 ускоряется, о чем судили по изменению окраски раствора с концентрацией 3 г/дл от малиновой до желто-зеленой, которую наблюдали после 590, 65 и 20 мин хранения раствора в 96%-ной H_2SO_4 при 50, 70 и 80°C соответственно. Эффект обесцвечивания связан, как известно, с достижением определенной степени деструкции полимера [18].

Динамооптические свойства продуктов деструкции

Двойное лучепреломление Δn в потоке в растворе ПАК ПМ в 96%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре в области использованных концентраций с линейно возрастало с градиентом скорости потока g (точки 2–4 на рис. 4), что позволило охарактеризовать эффект отношением $\Delta n/g$ и рассчитать величину $\Delta n/g\eta_0 c$. Концентрационная зависимость $\Delta n/g\eta_0 c$ отсутствовала, поэтому среднее значение этого отношения было принято равным величине характеристического двупреломления $[n] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \Delta n/g\eta_0 c$.

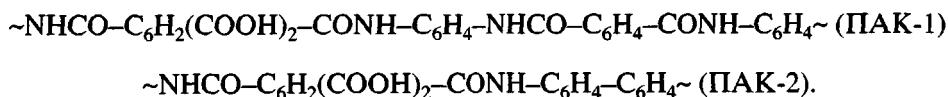
Значения $[n]$ в зависимости от времени представлены на рис. 7, из которого видно, что резкое понижение $[n]$ сопровождается одновременным падением характеристикской вязкости $[\eta]$. Отношение

$[n]/[\eta]$ остается поэтому практически неизменным во времени и равным $(31 \pm 4) \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^2$. Из этого следует, что молекула ПАК ПМ находится в растворе в конформации гауссова клубка, и в течение первых 48 ч деструкции ПАК ПМ в серной кислоте ММ падает, но остается в гауссовой области длин макромолекул.

Сопоставим оптические свойства ПАК ПМ в 96%-ной H_2SO_4 и ДМФА со свойствами ПМФИФА и полiamидбензимидазола (ПАБИ). В органическом растворителе для этих полимеров $[n]/[\eta] \times 10^{10}$

равны 42.5, 33.5 [14] и $280 \text{ г}^{-1} \text{ см} \text{ с}^2$ [19]; в 96%-ной H_2SO_4 получили соответственно 31, 28 [20] и $360 \text{ г}^{-1} \text{ см} \text{ с}^2$ [19]. Видно, что для ПАК ПМ значение $[n]/[\eta]$ в кислоте меньше, чем в ДМФА, как и для гибкоцепного ПМФИФА, тогда как для жесткоцепного ПАБИ – соотношение обратное.

Сравним теперь оптические свойства ПАК ПМ и других полиамидокислот [1, 21], в частности, со свойствами ПАК-1 и ПАК-2 со следующей химической структурой:



Взятые из работы [1] данные ДЛП в ДМАА и соответствующая им длина сегмента Куна A представлены ниже.

Полимер	ПАК-1	ПАК-2
$[n]/[\eta] \times 10^{10}, \text{ г}^{-1} \text{ см}^2$	70	60
$A, \text{ \AA}$	50	45

В сравниваемых системах полимер–растворитель показатели преломления растворителей, инкременты показателя преломления и ММ полимеров близки, поэтому близки и эффекты формы [1], и по полученному выше для ПАК ПМ в ДМФА значению $[n]/[\eta] = 42.5 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^2$ можно оценить сегментную оптическую анизотропию $\alpha_1 - \alpha_2$ полимерной цепи. Последняя определяется произведением βA , где β – анизотропия единицы длины цепи. Близкая плотность оптически анизотропных групп в цепях сравниваемых полимеров позволяет принять равными и величины β для сопоставляемых макромолекул и оценить длину сегмента цепи ПАК ПМ значением $A = 31 \text{ \AA}$.

Длина единичного звена в направлении вытянутой цепи ПАК ПМ равна $\lambda = 16 \text{ \AA}$. Следовательно, сегмент состоит из ~ 2 мономерных единиц.

Экспериментально определенную величину $A = 31 \text{ \AA}$ можно сравнить с длиной сегмента A_{cb} , предсказываемой для цепи с полной свободой вращения. Моделью молекулы ПАК ПМ [6] служит эквивалентная цепь из виртуальных связей длиной $\sim 7 \text{ \AA}$, соединенных поочередно под углом

$\sim 120^\circ$ и дважды – под углом $\sim (180-12)^\circ$. Заметим, что подобные искривления цепи реализуются в молекулах ПМФИФА и поли-*n*-фенилентерефталамида (ППФТФА). Поэтому при оценке A_{cb} представляется обоснованным воспользоваться приведенными в работе [22] структурными параметрами ПМФИФА и ППФТФА, учитывающими деформацию амидных связей. В предположении предпочтительных *транс-пара*-конфигураций по принципу аддитивности гибкостей для модельной цепи получаем $\lambda''/A_{cb}'' = (2/32.9) + (1/3.0) = 0.394$, откуда при $\lambda'' = 16.7 \text{ \AA}$ имеем $A_{cb}'' = 42 \text{ \AA}$. Для *транс-мета*-конфигураций модельной цепи ПАК ПМ имеем $\lambda''/A_{cb}'' = (1/32.9) + (2/3.0) = 0.697$, откуда при $\lambda'' = 15.7 \text{ \AA}$ получаем $A_{cb}'' = 23 \text{ \AA}$.

Видно, что экспериментальное значение A ниже значения A_{cb}'' , но выше A_{cb}'' , что указывает на *мета*-структурную часть диангидридных фрагментов в полимерной цепи и подтверждается результатами спектроскопии ЯМР ^{13}C , согласно которым 60% амидных групп в ПАК ПМ находится в *мета*-положении [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных результатов следует, что молекулы ПАК ПМ (как и полиимидов [15]) разрушаются в сернокислотном растворе уже в процессе растворения полимера, и скорость разрушения при комнатной температуре в кислоте на

~2 порядка больше, чем в ДМФА. Полученные данные (уменьшение "видимой" части полимера в растворе в процессе диффузионного эксперимента) позволяют предположить более интенсивное разрушение макромолекулы с ее концов.

Несмотря на непрерывный процесс деструкции, оперативное и одновременное исследование динамооптических и гидродинамических свойств ПАК в кислотном растворе приводит к разумным конформационным и оптическим параметрам макромолекул. Такой вывод подтверждается сравнением определенной в настоящей работе для ПАК ПМ длины сегмента Куна $A = 31 \text{ \AA}$ с данными других работ (от 19 [6] до 30 \AA [8]). Возможность такого исследования особенно важна в тех случаях, когда не представляется возможным подобрать другой растворитель, обеспечивающий молекулярную дисперсность полимерного раствора.

Авторы благодарят В.А. Дудченко за участие в экспериментальной части работы и И. В. Гофмана за предоставление образца ПАК ПМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
2. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Мельников А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 532.
3. Lavrenko P.N., Okatova O.V., Shtennikova I.N., Pecker T.V., Petrov V.R., Tsvetkov V.N. // J. Thermal Anal. 1981. V. 21. P. 35.
4. Duffy J.A., Leisten J.A. // J. Chem. Soc. 1960. C. 853.
5. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полимииды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
6. Wallach M.L. // J. Polym. Sci. A-2. 1967. V. 5. № 4. Р. 653; 1969. V. 7. № 8. Р. 1435.
7. Павлов А.В., Чернова А.Г., Пинаева Н.К. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 6. С. 415.
8. Эскин В.Е., Барановская И.А., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Слизкова В.П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2362.
9. Каллистов О.В., Светлов Ю.Е., Силинская И.Г., Старцева Т.А., Слизкова В.П., Кудрявцев В.В., Котон М.М. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 2. С. 396.
10. Лавренко П.Н., Окатова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2640.
11. Лавренко П.Н., Астапенко Э.П., Бушин С.В., Окатова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1669.
12. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
13. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Павлов Г.М., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Бойков А.А., Шильдяева Н.А., Диценко С.А., Маличенко Б.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2343.
14. Захарова Э.Н., Роут Х. // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1979. № 16. С. 52.
15. Stroog C.E., Endrey A.L., Abramo C.V., Berr C.E., Edwards W.M., Olivier K.L. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 4. P. 1373.
16. Frost L.W., Kesse I.I. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. V. 8. № 3. P. 1039.
17. Vink H. // Makromol. Chem. 1963. B. 67. S. 105.
18. Nishizaki S. // J. Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Soc. 1966. V. 69. № 7. P. 1393.
19. Штениникова И.Н., Пекер Т.В., Гармонова Т.И., Колбина Г.Ф., Авророва Л.А., Токарев А.В., Кудрявцев Г.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2510.
20. Цветков В.Н., Захарова Э.Н., Михайлова Н.М. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 6. С. 1365.
21. Цветков В.Н., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2249.
22. Лавренко П.Н., Андреева К.А., Стрелина И.А., Гармонова Т.И., Schulz B. // Высокомолек. соед. 1999. Т. 41. № 6. С. 1027.
23. 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. 1498.

**Optical Anisotropy and Degradation
of Poly[(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitic amido acid]
in Concentrated Sulfuric Acid**

I. A. Strelina, O. V. Okatova, D. M. Volokhova, G. F. Kolbina, and P. N. Lavrenko

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

Abstract—The translational diffusion and flow birefringence of poly[(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitic amido acid] in DMF, DMF + LiCl, and 96% sulfuric acid were studied. The rate of degradation of poly(amido acid) molecules in 96% sulfuric acid was estimated from hydrodynamic data obtained at various stages of the hydrolytic degradation of the polymer at room temperature. It was shown that the intrinsic viscosity and intrinsic birefringence simultaneously change in the course of degradation, thereby making it possible to evaluate the optical anisotropy of polymer macromolecules in a sulfuric acid solution under quasi-equilibrium conditions.