

УДК 541.64:539.199:546.34

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИКАПРОАМИДА В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ХЛОРИД ЛИТИЯ

© 2006 г. Л. А. Фенько, А. В. Бильдюкович, В. С. Солдатов

Институт физико-органической химии
Национальной академии наук Беларусь
220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 14.07.2005 г.
Принята в печать 13.12.2005 г.

Исследованы вязкостные свойства, показатель преломления и плотность разбавленных растворов поликапроамида в DMAA, содержащем хлорид лития. Из температурной зависимости показателя преломления и плотности растворов установлено, что для растворов поликапроамида в DMAA, содержащем 2.5% хлорида лития, θ -температура составляет 21.3°C. Из значений характеристической вязкости $[\eta]$ рассчитаны коэффициенты набухания полимерного клубка, среднеквадратичное расстояния между концами цепи и другие параметры макромолекул в растворе.

Использование растворов полимеров для получения промышленно важных продуктов с заданными структурой, физическими и технологическими свойствами (волокна, пленки, мембранны) требует знания основных параметров макромолекул в растворе. Полезную информацию о свойствах полимеров в растворах можно получить, исследуя их разбавленные растворы при θ -температуре [1]. Для θ -условий характерна точная взаимная компенсация между силами отталкивания сегментов макромолекул (энтропийный фактор) и их взаимодействием с молекулами растворителя (энергетический фактор) [2]. Параметры полимерного клубка в этом случае принято считать невозмущенными, а его размеры должны определяться собственной гибкостью цепи.

Цель настоящей работы – исследование разбавленных растворов поликапроамида (ПКА) в DMAA, содержащем хлорид лития, и определение основных гидродинамических характеристик макромолекул: размера, коэффициента набухания клубка и других. Имеющиеся литературные данные по исследованию молекулярных свойств одного из наиболее часто используемых поламидов – ПКА в основном представлены для рас-

творов полимера в кислотах (муравьиная, соляная, серная) или *m*-крезоле [3, 4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали промышленный поликапроамид марки ПА-6-110 производства Открытого акционерного общества “Гродно Химволокно” (Беларусь). Молекулярная масса полимера, определенная в 85%-ной муравьиной кислоте и рассчитанная по уравнению $[\eta] = 7.5 \times 10^{-5} M^{0.7}$ [5], составляла 3.3×10^4 . DMAA (ч.д.а.) очищали вакуумной перегонкой. Использовали безводный хлорид лития (х.ч.). Вязкость разбавленных растворов измеряли на капиллярном вискозиметре в интервале 20–70°C. Растворение ПКА в DMAA возможно только в присутствии LiCl и при повышенных температурах. В связи с этим был принят следующий режим приготовления растворов: после смешения LiCl с DMAA массу подогревали до температуры растворения ($90\text{--}150 \pm 5^\circ\text{C}$), добавляли полимер и выдерживали при такой температуре в течение времени, необходимого для растворения полимера (достижения постоянной вязкости раствора). Затем раствор охлаждали до нужной температуры. Разбавленные растворы с разным содержанием LiCl готовили разбавлением концентрирован-

E-mail: uf@ifoch.bas-net.by (Бильдюкович Александр Викторович).

ных растворов растворителем (ДМАА), содержащим необходимое количество LiCl.

Измерение вязкости растворов ПКА проводили с помощью капиллярного вискозиметра Уббелауде с диаметром капилляра 0.54 мм. Из концентрационной зависимости приведенной вязкости определяли значения характеристической вязкости $[\eta]$ и константу Хаггинса k_X , согласно уравнению

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + k_X[\eta]^2 c \quad (1)$$

Значения характеристической вязкости $[\eta]$ использовали для расчета коэффициентов набухания полимерного клубка α_η^3 , среднеквадратичного расстояния между концами цепи $(\bar{h}^2)^{1/2}$, второго вириального коэффициента A_2 и параметра термодинамического взаимодействия χ_1 по известным уравнениям [1, 2, 6]:

$$\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_0, \quad (2)$$

где $[\eta]_0$ – характеристическая вязкость в θ -условиях,

$$[\eta] = 6^{2/3} \Phi (\bar{R}^2)^{3/2} / M \quad (3)$$

Здесь Φ – константа Флори для θ -условий $\Phi_\theta = 2.68 \times 10^{21}$, для хороших растворителей $\Phi = 2.1 \times 10^{21}$, $(\bar{R}^2)^{1/2}$ – среднеквадратичный радиус инерции,

$$[\eta] = \Phi_\theta (\bar{h}_\theta M)^{3/2} \alpha_\eta^3 \quad (4)$$

$$A_2 M^{1/2} = 4\pi^{3/2} / 1.276 N_A (\bar{R}_\theta^2 / M)^{3/2} (\alpha_\eta^3 - 1) \quad (5)$$

(N_A – число Авогадро).

Из температурной зависимости $[\eta]$ рассчитывали величину параметра χ_1 по методу, предложенному в работе [7]:

$$1/2 - \chi_1 = 2.49 \times 10^2 (v^2/V)^{-1} K_\theta (\alpha_s^5 - \alpha_s^3) / M^{1/2} \quad (6)$$

где $v = \Phi_2/c$ – парциальный удельный объем полимера в растворе, Φ_2 – объемная доля полимера в растворе, V – мольный объем растворителя, $K_\theta = \Phi_\theta (\eta_\theta^2 / M)^{3/2}$, $\alpha_s^{2.4} = \alpha_\eta^3$. Отличие α_s от α_η связано

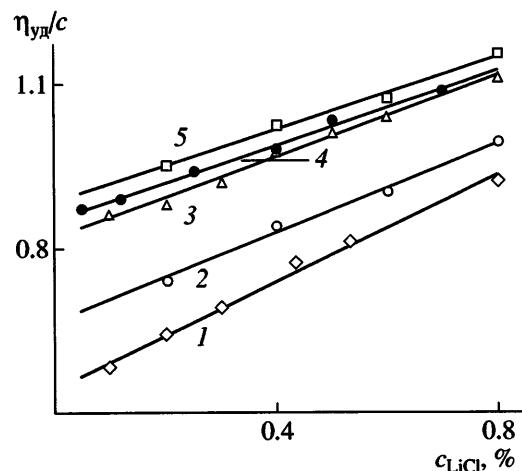


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$ от концентрации ПКА в смеси ДМАА–LiCl. $[\text{LiCl}] = 2.5$ (1), 3.0 (2), 4.0 (3), 5.0 (4) и 6.0 мас. % (5).

с неоднородностью набухания полимерного клубка [1].

Показатель преломления света растворов n измеряли на рефрактометре RL-3. Плотность растворов ρ определяли с помощью пикнометров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно исследована вязкость растворов ПКА в ДМАА с различным содержанием хлорида лития. Установлено, что в интервале концентраций полимера от 0.1 до 0.8 г/100 мл зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$ от концентрации полимера линейна (рис. 1). Значения характеристической вязкости и константа Хаггинса приведены в табл. 1.

С увеличением содержания LiCl в ДМАА характеристическая вязкость возрастает, а кон-

Таблица 1. Зависимость характеристической вязкости, констант Хаггинса и температурных коэффициентов характеристической вязкости растворов ПКА от концентрации хлорида лития в ДМАА

Концентрация LiCl в ДМАА, мас. %	$[\eta]$, дл/г	k_X	$(d \ln [\eta] / dT) \times 10^3$
2.5	0.55	0.49	-2.4
3.0	0.68	0.41	-6.2
4.0	0.80	0.36	-7.5
5.0	0.86	0.34	-7.0
6.0	0.90	0.33	-6.5

станта Хаггинса уменьшается. При концентрации хлорида лития в DMAA 3–6% значения k_x незначительно отличаются от обычных значений констант для гибких линейных полимеров и близки к значениям k_x для растворов ПКА в муравьиной кислоте, которые для 75–91%-ной муравьиной кислоты находятся в пределах 0.29–0.08 [4]. При концентрации хлорида лития 2.5% константа Хаггинса близка к 0.5, что является необходимым но, недостаточным условием отнесения этой растворяющей смеси к θ -растворителю.

В литературе описано несколько методов определения θ -температуры растворов полимеров. К классическому методу относится определение температурной зависимости второго вириального коэффициента A_2 [8]. Критерием идеальности раствора является нулевое значение второго вириального коэффициента.

Флори разработан метод [9], связывающий θ -температуру данного раствора с температурой разделения фаз T_p отдельных фракций полимера:

$$1/T_p = 1/\theta(1 + b/M_w^{1/2}), \quad (7)$$

где b – постоянная для данной системы полимер–растворитель.

Elias [10] предложена модификация этого метода, заключающегося в определении зависимости соответствующей концентрации осадителя от концентрации полимера в растворе.

Определение температуры известными методами весьма трудоемко и требует нескольких фракций полимера, охарактеризованных независимыми методами (светорассеянием, либо осмометрией). Адамским и Кришевским [11, 12] был разработан метод определения θ -температуры растворов полимеров, основанный на характерной зависимости плотности и показателя преломления растворов от температуры. Известно [1], что существует связь между плотностью распределения сегментов макромолекулы полимера в растворе ρ и ее радиусом инерции R :

$$\rho = N(3/2\pi\bar{R}^2)^{3/2} \exp(-3r^2/2\bar{R}^2) \quad (8)$$

(r – расстояние сегмента от центра инерции).

Поскольку радиус инерции макромолекулы зависит от температуры, плотность распределения сегментов также должна зависеть от темпе-

ратуры, как и макроскопическая плотность раствора. В свою очередь изменение распределения сегментов макромолекул в результате набухания полимерного клубка должно оказывать влияние на зависимость коэффициента преломления света растворов от температуры. Так как степень набухания макромолекулярных клубков в растворе по-разному зависит от температуры выше и ниже θ , результирующая зависимость коэффициента преломления света раствора полимера от температуры должна характеризоваться двумя различными кривыми. Изменение наклона зависимостей показателя преломления и плотности растворов полимеров от температуры должно происходить при θ -температуре.

Нами исследованы плотность и показатель преломления растворов ПКА в зависимости от температуры. Как видно из рис. 2а и 2б, при концентрации хлорида лития в DMAA 2.5% экспериментальные зависимости показателя преломления и плотности растворов от температуры аппроксимируются прямыми линиями с разными углами наклона в области выше и ниже $T = \theta$. Изменение угла наклона прямых по шкале температур в обоих случаях совпадает и составляет 21.3°C. При других концентрациях хлорида лития зависимости η и ρ линейны, и излома не наблюдается. Исследование концентрационной зависимости вязкости для растворов ПКА в DMAA, содержащем 2.5% хлорида лития, при 21.3°C показало, что константа Хаггинса в этих условиях равна 0.5. Это дает основание полагать, что для растворов ПКА в DMAA, содержащем 2.5% хлорида лития, θ -температура составляет 21.3°C. Значение $[\eta]_\theta = 0.55$ дL/g, на его основании рассчитаны основные гидродинамические параметры макромолекул ПКА в зависимости от состава растворителя и температуры (табл. 2).

Из табл. 1 и 2 следует, что с повышением концентрации хлорида лития в DMAA происходит увеличение $[\eta]$, коэффициентов набухания полимерного клубка, величины $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и исключенно го объема, что является следствием изменения термодинамических параметров взаимодействия полимера с растворителем (возрастания A_2 и уменьшения χ_1) и свидетельствует об улучшении качества растворителя. Монотонное изменение невозмущенных размеров макромолекул в растворителях разного качества связывают с эффек-

том близкодействия – изменением потенциальной энергии вращения вокруг основных связей [13].

Для сопоставления гидродинамических характеристик ПКА в различных растворителях нами проанализированы данные работ [3, 4]. Среднеквадратичное расстояние между концами цепи практически одинаково для ПКА в идеальных растворителях разного химического состава (смесь *m*-крезол–метанол [3], 64.5%-ная муравьиная кислота [4], 2.5% LiCl в DMAA) и составляет 18.3–18.8 нм, т.е. различия не превышают 2%. Это можно рассматривать как доказательство отсутствия специфического влияния растворителя на невозмущенные размеры полимерного клубка ПКА в идеальных растворителях различной природы. Как было показано в работе [14], для полифениленизофталамида (ПФФА) в DMAA добавление 3% LiCl, приводит к изменению гидродинамических свойств ПФФА: увеличению $[\eta]$ и уменьшению коэффициента диффузии, адекватному увеличению примерно на четверть массы макромолекулы. По мнению авторов указанной работы, это свидетельствует о комплексообразовании хлорида лития с макромолекулами ПФФА. Полученные нами данные этот вывод для ПКА не подтверждают.

Величины приведенного квадрата размеров ПКА (\bar{h}^2/M) в хороших растворителях (DMAA–6% LiCl, *m*-крезол, 91%-ная муравьиная кислота), равны 1.9×10^{-4} , 2.4×10^{-4} и 2.6×10^{-4} соответственно. Это свидетельствует об улучшении термодинамического качества растворителей для ПКА в ряду (DMAA–LiCl)–*m*-крезол–муравьиная кислота.

Зависимость характеристической вязкости от температуры для бикомпонентного растворителя разного состава показала закономерное уменьшение $[\eta]$ с повышением температуры (рис. 2в). Изменение $[\eta]$ с температурой характеризуется отрицательным температурным коэффициентом $\Delta \ln[\eta]/\Delta T$, который для различных составов растворителя находится в пределах $-0.0024\dots-0.0075$ (табл. 1), что свойственно протекаемым молекулам [15]. Подобные значения $\Delta \ln[\eta]/\Delta T$ (-0.0051) были получены в работе [14] для растворов ПФФА в DMAA, и несколько меньшие по абсолютной величине (от -0.0013 до -0.0022) для растворов ПФФА в DMAA, содержащем 3% LiCl.

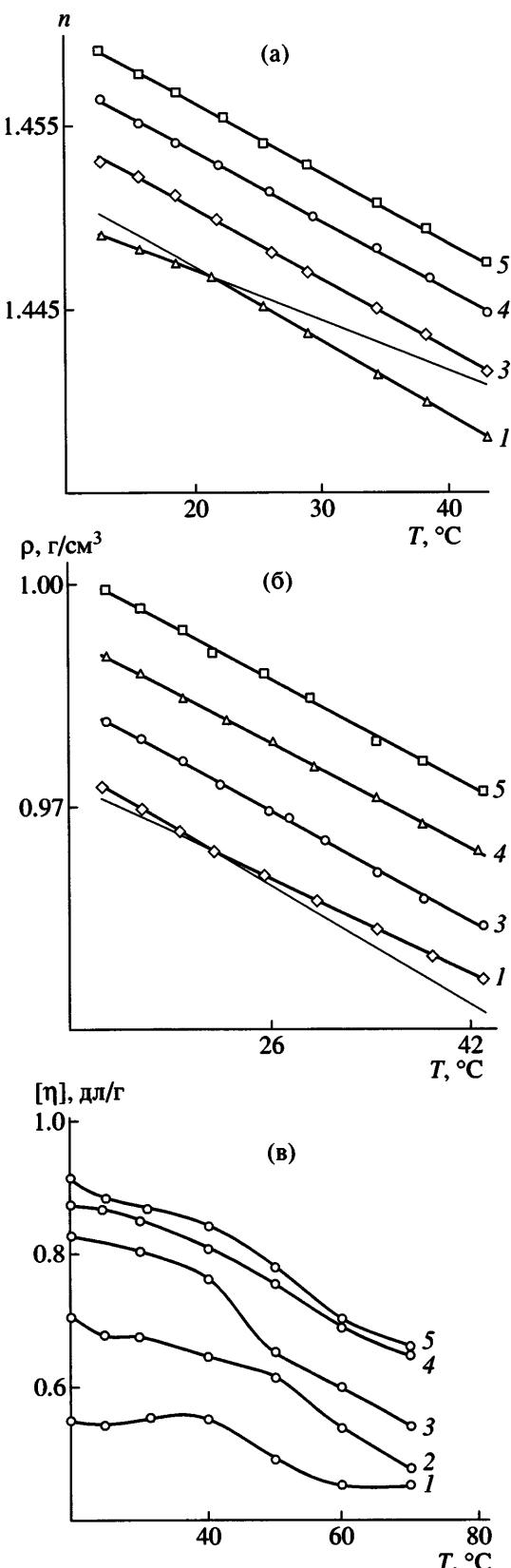


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента преломления (а), плотности (б) и $[\eta]$ (в) растворов ПКА в смеси DMAA–LiCl. $[LiCl] = 2.5$ (1), 3.0 (2), 4.0 (3), 5.0 (4) и 6.0 мас. % (5).

Таблица 2. Характеристики макромолекул поликапроамида в зависимости от температуры и состава бикомпонентного растворителя

$c_{\text{LiCl}}, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	α_η^3	$(\bar{h}^2)^{1/2}, \text{нм}$	$A_2 \times 10^3, \text{см}^3 \text{моль}/\text{г}^2$	χ_1	$-k_1$	$-\Psi_1$
2.5	21.3	1	18.86	0	0.5	0	0
	40	0.95	18.37	-0.22	0.47	0.03	0.05
	60	0.91	16.90	-0.40	0.48	0.01	0.03
3.0	21.3	1.24	20.33	1.07	0.44	0.23	0.23
	40	1.11	20.09	0.49	0.45	0.05	0.09
	60	0.98	19.35	-0.09	0.48	0.01	0.03
4.0	21.3	1.47	21.80	2.08	0.38	0.12	0.12
	40	1.38	21.31	1.69	0.39	0.11	0.22
	60	1.28	20.82	1.24	0.41	0.05	0.14
5.0	21.3	1.56	22.78	2.48	0.33	0.17	0.17
	40	1.50	22.54	2.22	0.38	0.12	0.23
	60	1.44	22.29	1.95	0.37	0.07	0.20
6.0	21.3	1.75	23.03	3.33	0.31	0.19	0.19
	40	1.70	23.03	3.11	0.33	0.17	0.34
	60	1.63	22.83	2.80	0.36	0.07	0.21

Зависимость $[\eta]$ от температуры может быть очень сложной и вызываться разными причинами: увеличением степени упорядоченности в расположении сегментов и молекул растворителя, десольватацией или изменением конформаций макромолекул [16–20]. Уменьшение $[\eta]$ с температурой отмечено ранее для ПКА в *m*-крезоле [3], что объясняено конформационными переходами между *цис*- и *транс*-формами полимера. При увеличении температуры равновесие смещается в сторону *цис*-формы, что ведет к укорачиванию

цепи, а, следовательно, к уменьшению характеристической вязкости. Изменение характеристической вязкости с температурой для ПКА в муравьиной кислоте [4] авторы объяснили изменением равновесной гибкости макромолекул.

Одним из наиболее чувствительных параметров раствора по отношению к конфигурации макромолекул является величина кажущейся энергии активации вязкого течения E_η (рис. 3). Зависимость E_η от концентрации для растворов ПКА в DMAA-LiCl имеет практически линейный характер до концентрации ПКА $\sim 4 \text{ г/дл}$. Соответствующее увеличение E_η при переходе от одной концентрации к другой связаны с возрастанием энергии межмолекулярного взаимодействия. При сопоставлении величин вязкости растворов ПКА с величинами энергии активации вязкого течения следует, что большим значениям последней соответствуют и большие значения вязкости растворов. Это означает, что вязкость растворов ПКА определяется активационным барьером, который преодолевается при взаимном перемещении полимерных цепей и молекул растворителя [21].

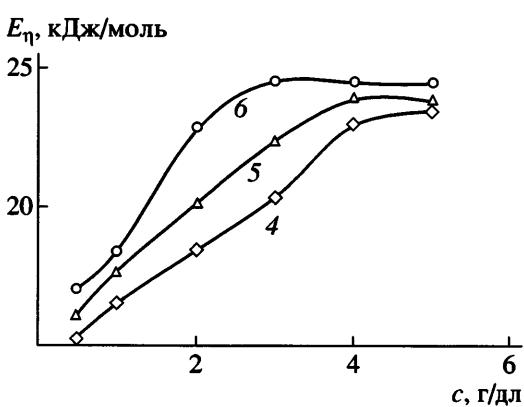


Рис. 3. Зависимость энергии активации вязкого течения от концентрации ПКА в растворе. Цифры у кривых соответствуют концентрации (мас. %) LiCl в DMAA.

Из температурной зависимости параметра термодинамического взаимодействия Флори χ_1 по методу, описанному в работе [7], были рассчи-

таны величины энтропийного Ψ_1 и теплового k_1 коэффициентов взаимодействия по уравнениям

$$1/2 - \chi_1 = \Psi_1 - \Psi_1 \theta/T \quad (9)$$

$$k_1 = \Psi_1 \theta/T \quad (10)$$

Сопоставление величин Ψ_1 (табл. 2), значений E_η (рис. 3) и $[\eta]$ (табл. 1) показывает, что с ухудшением качества растворителя рост энтропийного коэффициента взаимодействия сопровождается уменьшением энергии активации и вязкости растворов ПКА.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что по мере увеличения концентрации хлорида лития в DMAA термодинамическое качество растворителя для ПКА улучшается. Сопоставление вязкостных свойств растворов и конформационных параметров макромолекул ПКА в растворителях различной природы [3, 4] указывает на ухудшение термодинамического качества в ряду муравьиная кислота-*m*-крезол-(DMAA-LiCl).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
2. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
3. Janecek H., Turska E. // Polymer. 1983. V. 24. № 12. P. 1590.
4. Коршунова Т.А., Артамонов В.А. // Весці АН БССР. Сер. хім. науок. 1988. № 3. С. 78.
5. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
6. Delmas G., Patterson D. // Polymer. 1966. V. 7. № 10. P. 513.
7. Bohdanecky M. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1969. V. 34. № 2. P. 407.
8. Твердохлебова А.А. Конформация макромолекул (вискозиметрический метод оценки). М.: Химия, 1981.
9. Flory P.J. Principles of the Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
10. Elias H.E.G. // J. Polym. Sci. 1960. V. 46. P. 264.
11. Адамски П. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 12. С. 2770.
12. Адамски П., Крышевски М. Международный симпозиум по высокомолекулярным соединениям. Торонто, 1968.
13. Tager A.A., Древаль В.Е., Ботвинник Г.О., Ксеннина С.Б., Новицкая В.И., Сидорова Л.К., Усальцева Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1381.
14. Лавренко П.Н., Окатова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 42.
15. Лавренко П.Н., Астапенко Э.П., Бушин С.В., Окатова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1669.
16. Evans J.M., Huglin M.B., Stepto R.F. // Makromol. Chem. 1971. B. 146. S. 91.
17. Barrales-Rienda J.M. // An. Quim. 1970. V. 66. P. 767.
18. Sandell L.S., Goring D.A. // Makromol. Chem. 1970. B. 138. S. 77.
19. Moradlio G., Gifnonni G., Bonicelli U. // Eur. Polym. J. 1973. V. 9. P. 623.
20. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1977.
21. Tager A.A., Древаль В.Е. // Успехи химии. 1967. Т. 34. № 5. С. 888.

Conformational Characteristics of Polycaproamide in Dimethylacetamide Containing Lithium Chloride

L. A. Fen'ko, A. V. Bil'dyukevich, and V. S. Soldatov

Institute of Physicoorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus

Abstract—The viscosity behavior, index of refraction, and density of dilute polycaproamide solutions in DMAc containing lithium chloride have been studied. On the basis of temperature dependences of the index of refraction and the density of solutions, the θ temperature of polycaproamide solutions in DMAc containing 2.5% lithium chloride is estimated as 21.3°C. From intrinsic viscosity $[\eta]$ measurements, the coefficients of swelling of a polymer coil, the mean-square distance between chain ends, and other parameters of macromolecules in solution are calculated.