

П. П. НЕФЕДОВ, М. А. ЛАЗАРЕВА, Б. Г. БЕЛЕНЬКИЙ,
член-корреспондент АН СССР М. М. КОТОН

О ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПРИРОДЕ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА И 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

Нами показано, что полиаминокислоты (ПАК), полученные на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира, в разбавленных растворах N,N-диметилформамида (ДМФА) проявляют свойства, присущие полиэлектролитам. Исследование этих свойств проводилось с помощью метода гель-проникающей хроматографии (г.п.х.), ввиду невозможности использования классических методов при концентрациях меньше 0,1 г/дл, когда эффекты полиэлектролитной природы проявляются с наибольшей силой.

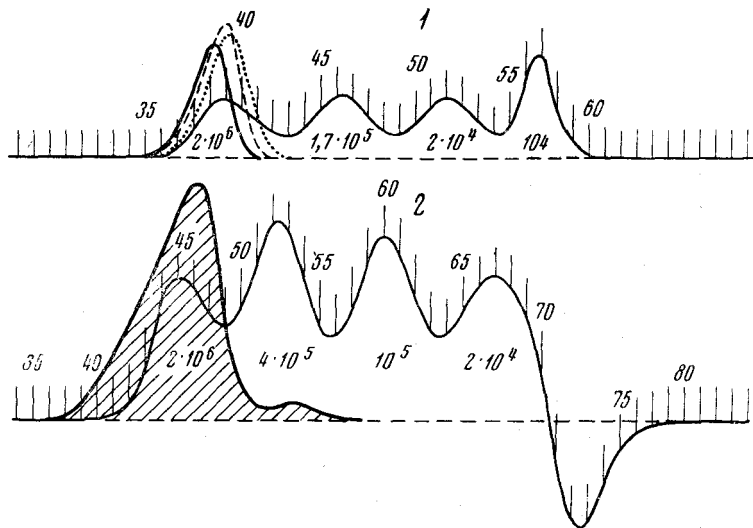


Рис. 1. Хроматограммы смесей узкодисперсных полистиролов и ряда полиаминокислот, полученные на колонках, наполненных макропористыми стеклами (1) и стирол-дивинилбензолными гелями (2)

Известно, что при г.п.х. объемы удерживания V_R , связанные с хроматографическим коэффициентом распределения $K_d = V_{acc}/V_P$, где V_{acc} и V_P — доступный для хроматографируемого вещества и полный объем пор сорбента, зависят от соотношения размеров макромолекул и размера пор сорбента (1). В силу этого г.п.х. является весьма эффективным методом изучения концентрационных и других эффектов, влияющих на размеры молекул полимера. Высокая чувствительность детектирующих устройств гель-хроматографа (в работе использовался разработанный в СКБ аналитического приборостроения АН СССР жидкостный хроматограф ХЖ-1302) позволила проводить эти исследования в диапазоне концентраций 0,003 ÷ 2,0 г/дл анализируемых веществ.

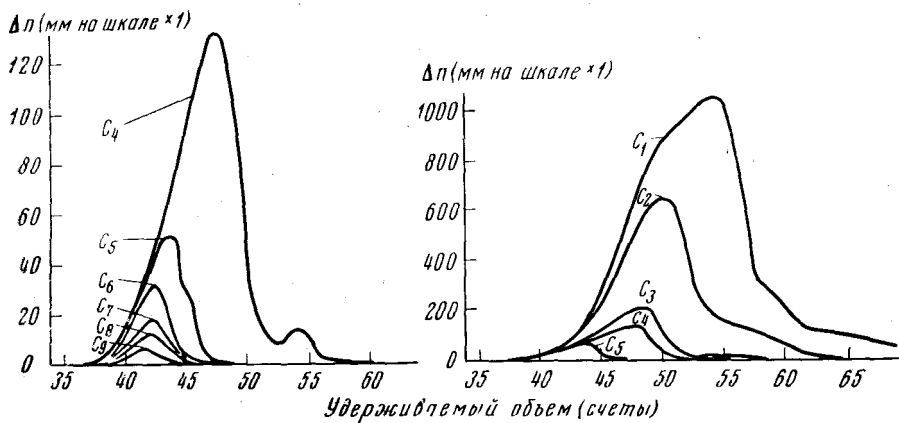


Рис. 2. Влияние концентрации полиамидокислоты ПАК-32 на форму хроматограммы и удерживаемый объем ($C_1=2,0$ г/дл, $C_9=0,003$ г/дл)

В большой серии хроматографических экспериментов с ПАК и типичным полиэлектролитом — полиметакриловой кислотой (ПМАК) была установлена специфическая природа концентрационных эффектов при г.п.х. макроионов, связанная с полиэлектролитным набуханием макромолекул при уменьшении ионной силы раствора, pH и концентрации полиэлектролита. Эти эффекты, предсказываемые теоретически, выражаются в следующем: 1) хроматограмма ПАК деформирована в сторону больших V_R (рис. 1), что наблюдается (если исключить молекулярно-весовое распределение полиэлектролита) при вогнутой изотерме сорбции, характерной для случая, когда K_d увеличивается с повышением концентрации вещества; 2) наблюдается значительное (на 20% и более) уменьшение объема удерживания V_R при

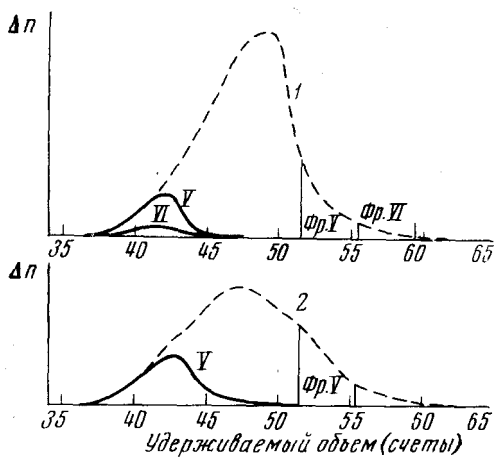


Рис. 3. Совмещенные хроматограммы исходного ПАК-32 (1), ПАК-32, подвергнутого термической обработке (2) (100° в течение 2,5 часа) и их фракций

снижении концентрации полиэлектролита в вводимой в хроматограф пробе (рис. 2); 3) происходит изменение (уменьшение) хроматографического коэффициента распределения K_d при увеличении длины колонки, что связано с происходящим при этом большим разбавлением пробы; 4) формирование хроматографической зоны полиэлектролита зависит в основном от концентрационных эффектов, что объясняет невозможность фракционирования ПАК с помощью г.п.х. в ДМФА, поскольку фракции, выделенные в «хвосте» зоны, выходят в передней части исходной хроматограммы (рис. 3); 5) подавление всех упомянутых эффектов обычными для полиэлектролитов способами: увеличением ионной силы, кислотности среды, препятствующими диссоциации карбоксильных групп ПАК и ПМАК. В этих условиях наблюдается лишь очень слабая концентрационная зависимость V_R , независимый от длины колонки коэффициент распределения K_d , форма хроматографической зоны связана только с м.в.р. ПАК и V_R рехроматографируемой фракции соответствует V_R первоначальной зоне полимера (рис. 4).

Из сказанного можно сделать вывод, что ПАК в ДМФА при концентрациях $< 0,1$ г/дл ведет себя как типичный полиэлектролит. Естественно, что лишь при подавлении полиэлектролитных концентрационных эффектов г.п.х. может быть использована для определения м.в.р. ПАК. Полученные в таких условиях на основе г.п.х. и вискозиметрии ⁽²⁾ константы Марка — Куна для ПАК в ДМФА $K_n = 3,09 \cdot 10^{-4}$ и $a = 0,755$ находятся в удовлетворительном согласии с константами K_n и a , определенными при концентрациях больше 0,15 г/дл с помощью светорассеяния в работах Валаха ⁽³⁾ и Эскина и Барановской. Указанные значения констант Марка — Куна свидетельствуют, что при обычных концентрациях и в случае подавления полиэлектролитных эффектов при концентрациях $< 0,1$ г/дл ПАК в ДМФА ведет себя как гибкоцепной полимер в хорошем растворителе.

Практическая ценность полученных результатов, помимо установления полиэлектролитной природы ПАК и основных закономерностей полиэлектролитных концентрационных эффектов при г.п.х., состоит в создании методики определения м.в.р. ПАК, основанной на подавлении полиэлектролитных эффектов. Эта методика позволила установить важные закономерности, связывающие полидисперсность ПАК с условиями синтеза и хранения.

В заключение авторы выражают глубокую признательность В. В. Кудрявцеву и В. П. Склизковой за синтез изученных образцов полиамидокислот.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
30 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. F. Casassa, J. Polymer. Sci., v. B5, 773 (1967). ² Б. Г. Беленький, П. П. Нефедов, Высокомолек. соед., т. А14, 1658 (1972). ³ M. L. Wallach, Am. Chem. Soc. Polymer. Preprints, v. 1, 53 (1965).

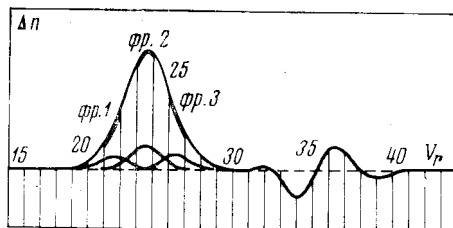


Рис. 4. Совмещенные хроматограммы ПАК-11 и ее фракций, полученные после подавления полиэлектролитных эффектов. $C = 0,2$ г/дл