

Член-корреспондент АН СССР В. Н. ЦВЕТКОВ,
Э. Н. ЗАХАРОВА, Н. А. МИХАЙЛОВА

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИ-МЕТА-ФЕНИЛЕН-ИЗОФТАЛАМИДА В РАСТВОРАХ

В недавно опубликованных работах ^(1, 2) изучалось магнитное и динамическое двойное лучепреломление в растворах полипарабензамида (ППБА) и было показано, что для молекул этого ароматического полиамида характерна весьма большая равновесная жесткость, что связано с наличием в них амидных групп, разделенных по молекулярной цепи фенильными циклами.

В настоящей работе метод двойного лучепреломления в потоке (д.л.п.) применяется к исследованию конформационных свойств молекул полиметафениленизофталамида (ПМФИФА) — ароматического полиамида, строение которого отличается от структуры ППБА тем, что фенильные циклы, разделяющие амидные группы в его молекулах, включены в молекулярную цепь в мета-положении (рис. 1).

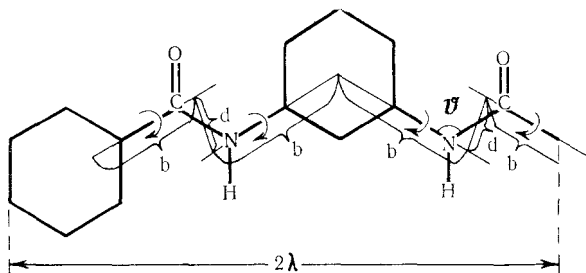


Рис. 1. Период идентичности молекулярной цепи ПМФИФА

Производились измерения вязкости $[\eta]$, величины Δn и угла ориентации α двойного лучепреломления растворов ПМФИФА в серной кислоте (вязкость $\eta_0=0,22$ пз, плотность $\rho=1,84$ г/см³, показатель преломления $n=1,43$) при 20° С по методу, описанному ранее ⁽²⁾. Объектами исследования служили фракции, полученные дробным осаждением полимера из его растворов в диметилацетамиде, а также два нефракционированные образца I и II. Полученные значения характеристических вязкостей фракций и образцов I и II приведены в табл. 1.

Двойное лучепреломление Δn растворов (за вычетом эффекта чистого растворителя) оказалось значительным по величине, положительным по знаку и пропорциональным градиенту скорости g . Иллюстрацией служат линейные зависимости $\Delta n=f(g)$, представленные графически на рис. 2 для растворов некоторых фракций. По наклонам этих прямых экстраполяцией на нулевую концентрацию C (рис. 3) были определены характеристические значения двойного лучепреломления $[n]=\lim (\Delta n/g\eta_0 C)_{C \rightarrow 0}$, приведенные в табл. 1.

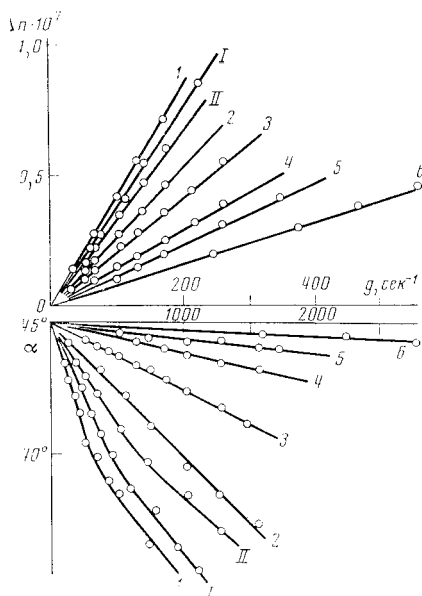


Рис. 1

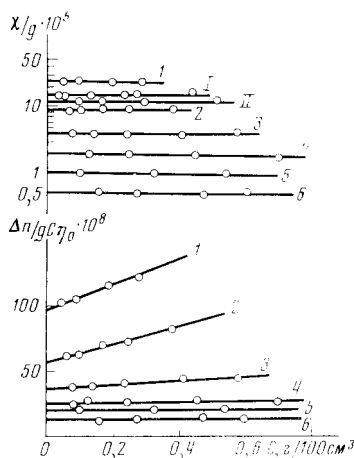


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn и угла ориентации α от градиента скорости для растворов различной концентрации C (г/100 см³). Номера кривых соответствуют номерам фракций и образцов. 1 — $C=0,187$; 2 — $C=0,165$; 3 — $C=0,236$; 4 — $C=0,243$; 5 — $C=0,319$; 6 — $C=0,272$; I — $C=0,235$; II — $C=0,295$

Рис. 3. Зависимость приведенных значений двойного лучепреломления $\Delta n/gC\eta_0 C$ и углов ориентации χ/g (в логарифмическом масштабе) от концентрации раствора C . Обозначения те же, что на рис. 2

Углы ориентации α оптической оси ДЛП относительно направления потока в исследованном интервале градиентов скорости g от значений, близких к 45° , линейно убывают с ростом g , что иллюстрируют зависимости $\alpha=f(g)$, представленные на рис. 2 для некоторых растворов. Наклон прямых $\alpha=f(g)$ слабо зависит от концентрации раствора C , что позволяет надежно провести экстраполяцию величин $(\pi/4-\alpha)/g \equiv \chi/g$ к бесконечному разбавлению ($C \rightarrow 0$) и получить характеристические значения углов ориентации $[\chi/g] = \lim_{C \rightarrow 0} (\chi/g)$. Зависимость χ/g (в логарифмическом масштабе) от C для исследованных полимеров представлена на рис. 3 а характеристические величины $[\chi/g]$ приведены в табл. 1.

Как известно ⁽³⁾, величина $[\chi/g]$ однозначно связана с коэффициентом вращательной диффузии D_r молекулы соотношением $D_r = (12[\chi/g])^{-1}$. Вычисленные отсюда значения D_r приведены в таблице. Другим важным применением величины $[\chi/g]$ является возможность ее использования для вычисления молекулярного веса M исследуемого полимера по соотношению ⁽³⁾

$$M = FRT/[\eta]\eta_0 D_r. \quad (4)$$

Здесь R и T — газовая постоянная и абсолютная температура, а коэффициент F , хотя и слабо, но зависит от формы исследуемых молекул; так, при изменении конформации цепной молекулы от прямой палочки до гауссова клубка F меняется от $2/15$ до $1/4$. Выбор величины F для ПМФИФА может быть сделан из анализа зависимости приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ фракций полимера от их молекулярного веса. Значения $[n]/[\eta]$, приведенные в табл. 1, весьма слабо различаются у различных фракций, хотя величины $[\eta]$ (характеризующие M) для них различаются в семь раз. Это значит, что в области исследуемых молекулярных весов

Таблица 1

Характеристические значения вязкости $[\eta]$, двойного лучепреломления $[n]$, углов ориентации $[\chi/g]$, молекулярные коэффициенты вращательной диффузии D_r и молекулярные веса M фракций и образцов ПМФИФА в серной кислоте

№ п.п.	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$[\eta] \cdot 10^8$, г ⁻² см ⁴ ·сек ²	$[\chi/g] \cdot 10^3$, сек.	$D_r \cdot 10^{-2}$, сек ⁻¹	$([\eta]/[\eta]) \cdot 10^{10}$, г ⁻¹ ·см·сек ²	$M \cdot 10^4$
1	3,10	97,0	25,0	3,34	31,3	26,3
2	1,90	57,0	9,0	9,26	29,2	15,4
3	1,28	36,5	4,10	20,3	28,5	10,5
4	0,93	26,0	2,0	41,6	27,7	6,9
5	0,72	20,0	1,0	83,4	27,7	4,66
6	0,48	12,9	0,5	166,8	27,0	3,46
I	2,18	61,0	14,5	5,75	28,4	23,0
II	1,58	52,4	13,6	6,12	33,1	28,4

конформация молекул ПМФИФА близка к гауссовой ⁽³⁾ и, следовательно, $F=0.25$. Используя эту величину F и значения $[\eta]$ и D_r , помещенные в таблице, по формуле (1) определяем молекулярные веса M , значения которых представлены также в таблице. Если выполнить стандартное построение зависимости $\lg [\eta]$ и $\lg D_r$ от $\lg M$, то легко убедиться, что экспериментальные точки для фракций ПМФИФА группируются около прямых, соответствующих зависимостям:

$$[\eta] = 6,52 \cdot 10^{-3} \cdot M^a, \quad D = 4,24 \cdot 10^{12} \cdot M^{-(1+a)}, \quad (2)$$

где $a=0,86$. Точки, соответствующие нефракционированным образцам I и II, отклоняются от зависимости (2), что является следствием полидисперсности образцов, к которой величина χ/g весьма чувствительна. Хотя значение a в формуле (2) меньше соответствующих величин, характерных для жесткоцепных полимеров ⁽⁴⁾, однако оно превосходит возможные значения a для непротекаемых гауссовых клубков ⁽³⁾. Это значит, что хотя конформация молекул исследованных фракций ПМФИФА в серной кислоте и клубкообразна, эффект протекания играет заметную роль в их гидродинамических свойствах. Последнее обстоятельство можно рассматривать как косвенное указание на несколько меньшую свернутость, т.е. на несколько большую равновесную жесткость молекулярных цепей ПМФИФА по сравнению с молекулами типичных гибкоцепных полимеров.

Количественные сведения об их равновесной жесткости можно получить из экспериментальных значений $[n]/[\eta]$, приведенных в табл. 1. Эти значения являются суммой двух величин, из которых первая $([n]/[\eta])_s$ определяется сегментной анизотропией молекулярной цепи, вторая величина $([n]/[\eta])_f$ — анизотропией ее макроформы. Последняя вычисляется из соотношения ⁽³⁾

$$([n]/[\eta])_f = 0,232 \Phi (n^2 + 2)^2 \cdot M (dn/dc)^2 / \pi N_A R T n, \quad (3)$$

где $\Phi = 2,8 \cdot 10^{23}$ — постоянная Флори, $dn/dc = 0,2$ см³·г⁻¹ — инкремент показателя преломления в системе ПМФИФА — серная кислота. Подстановка этих значений в (3) для наиболее высокомолекулярной фракции ($M = 2,63 \cdot 10^5$) дает $([n]/[\eta])_f = 4 \cdot 10^{-10}$ г⁻¹·см·сек². Таким образом, для наиболее высокомолекулярной фракции эффект макроформы составляет около 10% экспериментально наблюдаемой величины $[n]/[\eta]$. По-видимому, его роль в изучаемом ряду фракций проявляется в некотором (слабом) уменьшении $[n]/[\eta]$ с уменьшением молекулярного веса. Величина приведенного двойного лучепреломления, соответствующая сегментной анизотропии молекул в гауссовой области M , очевидно, равна $([n]/[\eta])_s = [n]/[\eta] - ([n]/[\eta])_f = 31 - 4 = 27 \cdot 10^{-10}$ г⁻¹·см·сек².

Эта величина непосредственно связана с оптической анизотропией сегмента Куна $\alpha_1 - \alpha_2$ соотношением ⁽³⁾

$$([n]/[\eta])_s = (4\pi/45kTn)(n^2 + 2)^2(\alpha_1 - \alpha_2), \quad (4)$$

где величина $\alpha_1 - \alpha_2$ включает соответствующую анизотропию сегмента и анизотропию микроформы цепи ⁽³⁾. Используя найденные выше значения $([n]/[\eta])_s$ и формулу (4), получаем $\alpha_1 - \alpha_2 = 350 \cdot 10^{-25}$ см³. Сегментная анизотропия $\alpha_1 - \alpha_2 = S \cdot \Delta a$, где S — число мономерных звеньев в сегменте, а Δa — оптическая анизотропия мономерного звена (включающего фенильный цикл и амидную группу цепи (рис. 1)) в осях основной цепи молекулы. Величину Δa для ПМФИФА можно принять равной анизотропии мономерного звена ППА в серной кислоте, определенной ранее ⁽²⁾: $\Delta a = 42 \cdot 10^{-25}$ см³. Используя эту величину и $\alpha_1 - \alpha_2 = 350 \cdot 10^{-25}$ см³, получаем $S = 8,4$, что близко к значениям S , характерным для гибкоцепных полимеров. С другой стороны, если характеризовать равновесную гибкость цепи длиной статистического сегмента $A = S \cdot \lambda$, где λ — проекция мономерного звена на направление цепи, то, поскольку для ПМФИФА $\lambda = 6,1$ Å (см. рис. 1), находим $A = 50$ Å, что втрое превосходит значения A , получаемые для гибкоцепных полимеров. Последнее обстоятельство является причиной того, что даже в гауссовой области молекулярные клубки ПМФИФА построены достаточно «рыхло» для проявления в них эффекта протекания и получения достаточно высокого значения a в формуле (2).

Важнейшим результатом, установленным в этой работе, является тот факт, что как S , так и A , полученные для ПМФИФА, в сорок раз меньше соответствующих величин, найденных для молекул ППА (2). Причину столь большого различия в равновесной гибкости цепей этих ароматических полиамидов, очевидно, следует искать в различных типах присоединения их фенильных циклов к основной цепи. Действительно, мета-присоединение в молекуле ПМФИФА обеспечивает возможность внутреннего вращения вокруг двух связей ($C_{AP} - C_{AL}$ и $N - C_{AP}$) в каждом мономерном звене (рис. 1) полимера (вращение вокруг связи $C_{AL} - N$ амидной группы практически полностью заторможено, вследствие квазисопреженного характера этой связи). При таком строении реальную полимерную цепь можно заменить эквивалентной, в которой мономерное звено состоит из последовательности трех связей b, d, b , причем связи b параллельны между собой, перпендикулярны к d и вращение вокруг d невозможно (рис. 1). Используя эту модель, можно показать (5), что при полной свободе вращения вокруг связей $C_{AP} - C_{AL}$ и $N - C_{AP}$ рассматриваемой полиамидной цепи длина статистического сегмента A_f равна:

$$A_f = [d^2 + (2b)^2(1 - \cos \vartheta)/(1 + \cos \vartheta)]/\lambda, \quad (5)$$

где ϑ — валентный угол в цепи при атомах азота и углерода амидной группы (для простоты эти углы приняты равными). Полагая $\vartheta = 120^\circ$, $\lambda = 6,1$ Å и считая длины всех связей, входящих в цепь, приближенно равными 1,4 Å, получим $A = 20$ Å. Отсюда, величина параметра заторможенности вращения в цепи ПМФИФА $\sigma^2 = A/A_f = 50/20 = 2,5$, что соответствует параметрам заторможенности гибкоцепных полимеров ⁽³⁾.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
8 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев и др., ДАН, т. 224, № 2 (1975). ² В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев и др., ДАН, т. 224, № 5 (1975). ³ В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964. ⁴ В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., т. 16А, 944 (1974). ⁵ H. Benoit, J. Polymer Sci., v. 3, 376 (1948).