

УДК 541.64 : 539.199 : 535.557

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ  
И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКОГО  
ПОЛИАМИДГИДРАЗИДА В РАСТВОРАХ

Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Михайлова Н. А.,  
Волохина А. В., Калмыкова В. Д.

Исследовано двойное лучепреломление в потоке (ДЛП) в растворах ряда образцов *para*-ароматического полиамидгидразида (ППАГ) в ДМСО и измерены характеристические вязкости  $[\eta]$  тех же растворов. С использованием характеристических величин  $[\chi/g]$  углов ориентации и значения  $[\eta]$  определены молекулярные массы  $M$  изученных образцов. Из зависимости  $[\eta]/[\eta]$  от  $M$  ( $[\eta]$  — характеристическая величина ДЛП) с применением теории оптической анизотропии персистентных цепей определена длина сегмента Куна  $A=800 \text{ \AA}$  молекулярной цепи ППАГ. Несколько меньшее значение этой величины по сравнению с длиной сегмента других *para*-ароматических полиамидов может быть объяснено тем, что в молекулярных цепях ППАГ небольшая часть амидных групп находится в *cis*-конфигурации.

*Para*-ароматический полиамидгидразид ( $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ ) (ППАГ) является полимером, на основе которого могут быть получены сверхвысокомолекулярные волокна [1]. Однако в отличие от широко используемых для тех же целей поли-*n*-бензамида (ППБА) и поли-*n*-фенилентерефталамида (ППФТФ) в концентрированных растворах ППАГ не удается получить ориентационно-упорядоченной жидкокристаллической фазы [2]. Последнее обстоятельство рассматривается как указание на большую равновесную гибкость молекул ППАГ по сравнению с молекулами ППБА и ППФТФ [2, 3]. Исследование растворов этого полимера методом светорассеяния привело к зависимости вязкости — молекулярная масса с показателем степени при  $M$ , близким к единице (в области  $M > 25\,000$ ), что качественно указывает на повышенную жесткость молекулярных цепей ППАГ [4]. Однако каких-либо количественных сведений по этому вопросу не существует. Эти сведения могут быть получены методом двойного лучепреломления в потоке ДЛП, применявшимся ранее для характеристики конформационных свойств и жесткости молекул ППБА [5] и ППФТФ [6].

В данной работе сообщаются результаты измерений вязкости и ДЛП разбавленных растворов ряда образцов ППАГ в ДМСО (плотность растворителя  $\rho=1,108 \text{ г/см}^3$ , вязкость  $\eta_0=2,16 \text{ спуаз}$ , показатель преломления  $n=1,48$  при температуре опыта  $21^\circ$ ). Вискозиметрические данные получены с использованием капиллярного вискозиметра со временем течения растворителя 183 сек. Какой-либо зависимости вязкости растворов от скорости сдвига в опытах не обнаружено. Измерения ДЛП проводили в титановом динамооптиметре с внутренним ротором высотой 3 см при ширине зазора 0,35 мм. В остальном методика не отличалась от использованной в работе [4]. Концентрации с используемых растворов лежали в пределах  $1,2 \cdot 10^{-2} - 0,01 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ .

Найденные величины характеристической вязкости  $[\eta]$  для всех образцов приведены в таблице.

Измеряемое двойное лучепреломление  $\Delta n$  раствора ППАГ оказалось весьма значительным по величине, положительным по знаку и пропорциональным градиенту скорости  $g$ . С использованием наклонов прямых

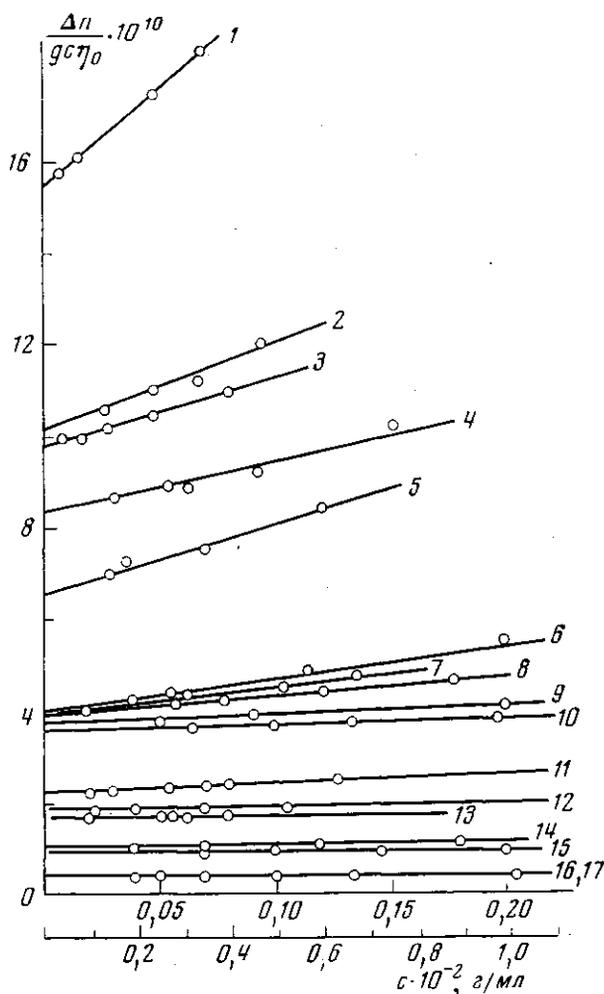


Рис. 1. Зависимость  $\Delta n/gc\eta_0$  от концентрации для образцов ППАГ в ДМСО. Здесь и на рис. 2 цифры у кривых соответствуют номерам образцов. Нижняя ось абсцисс относится к образцам 11–17

зависимости  $\Delta n$  от  $g$  была получена концентрационная зависимость  $\Delta n/gc\eta_0$ , представленная для всех образцов на рис. 1. Экстраполяция кривых (рис. 1) на область  $c \rightarrow 0$  приводит к характеристическим значениям  $\text{ДЛП}[\eta] = \lim (\Delta n/gc\eta_0)_{c \rightarrow 0}$ , приведенным в таблице. В таблице представлены также отношения  $[n]/[\eta]$ , характеризующие оптическую анизотропию молекул. Значения  $[n]/[\eta]$  весьма велики, по порядку величин близки к значениям  $[n]/[\eta]$  для образцов ППБА [5] и ППФТФ [6] и, так же как для последних, возрастают с молекулярной массой полимера. Это значит, что равновесная жесткость молекул ППАГ по порядку величины близка к жесткости молекул ППБА и ППФТФ.

Для количественной оценки жесткости молекул необходимо определить молекулярные массы изучаемых полимеров. С этой целью были измерены углы ориентации  $\alpha$  (углы, образуемые оптической осью ДЛП с направлением потока) для некоторых наиболее высокомолекулярных образцов ППАГ. Во всех исследуемых растворах углы  $\alpha$  лежали в пределах  $40-45^\circ$  (рис. 2, а). Соответственно углы  $\chi = 45^\circ - \alpha$  не превосходили  $5^\circ$  и возрастали пропорционально  $g$ , что позволяло надежно определять начальные наклоны кривых зависимости  $\chi = \chi(g)$ . Концентрационная зависимость этих наклонов  $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$  представлена на рис. 2, б. Характеристические значе-

**Гидродинамические и динамооптические характеристики фракций ППАГ  
в серной кислоте**

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , дл/г	$[\eta] \cdot 10^3$ , г <sup>-1</sup> ·см <sup>3</sup> ·сек <sup>2</sup>	$([\eta]:[\eta]) \cdot 10^{10}$ , г <sup>-1</sup> ·см <sup>3</sup> ·сек <sup>2</sup>	$[\chi/g] \cdot 10^5$ , сек	$M \cdot 10^{-4}$
1	6,0	1550	260	1,32	3,9
2	4,2	1050	250	0,76	3,2
3	4,12	1000	243	0,685	3,0
4	3,60	860	240	0,57	2,83
5	2,76	650	236	—	2,34*
6	1,96	430	224	—	1,88*
7	1,76	400	228	—	1,74*
8	1,70	390	229	0,17	1,78
9	1,72	375	218	0,16	1,65
10	1,65	350	212	—	1,68*
11	1,15	217	189	—	1,35**
12	0,95	175	182	—	1,21**
13	0,90	157	176	—	1,17**
14	0,60	100	165	—	0,92**
15	0,59	88	148	—	0,91**
16	0,30	41	135	—	0,62**
17	0,28	39	139	—	0,59**

\* Вычислена по величине  $[\eta]$  согласно формуле (2); \*\* Согласно формуле (3).

ния углов ориентации  $[\chi/g] = \lim_{c \rightarrow 0} (\chi/g)_{c \rightarrow 0}$ , полученные экстраполяцией кривых (рис. 2, б) к концентрации  $c \rightarrow 0$ , приведены в таблице. Они были использованы для вычисления  $M$  по известной формуле [6]

$$M = 12FRT[\chi/g]/[\eta]\eta_0 \quad (1)$$

где коэффициент  $F$  принимался равным  $2/15$  в соответствии с конформацией изучаемых полимеров, близкой к палочкообразной [5–8]. В таблице приведены также значения  $M$ , полученные этим методом, для образцов 1–4, 8 и 9. Зависимость  $[\eta]$  от  $M$  для этих образцов представлена в логарифмическом масштабе на рис. 3 светлыми точками и соответствующей им сплошной прямой. В соответствии с этой прямой в интервале  $M = 4 \cdot 10^4 - 1,6 \cdot 10^5$  зависимость  $[\eta]$  от  $M$  выражается формулой

$$[\eta] = 7,586 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1,5} \quad (2)$$

Для образцов 5–7 и 10 молекулярные массы вычислены по значениям  $[\eta]$  согласно формуле (2). На рис. 3 данные для этих образцов представлены черными точками на сплошной прямой. Для образцов с  $M < 1,6 \cdot 10^4$  в условиях применяемой методики угол ориентации не может быть определен достаточно надежно. Поэтому для оценки  $M$  в этой области молекулярных масс мы используем вискозиметрические данные. Так, простая экстраполяция формулы (2) на эту область (пунктирная прямая без точек) для образца 17 ( $[\eta] = 28$  дл/г) дает  $M = 5130$ . Однако, учитывая опыт изучения других пара-ароматических полиамидов [5, 6], для ППАГ в области  $M < 1,6 \cdot 10^4$  следует ожидать более резкой зависимости  $[\eta]$  от  $M$  типа  $[\eta] \sim M^{1,7}$ , что дает для образца 17  $M = 5875$ , а для всего интервала молекулярных масс  $M < 1,6 \cdot 10^4$  формулу

$$[\eta] = 1,096 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1,7} \quad (3)$$

Величины  $M$  для образцов 11–17, вычисленные по значениям  $[\eta]$  и формуле (3), приведены в таблице, а на рис. 3 представлены темными точками, лежащими на пунктирной прямой, которая соответствует зависимости (3). Полученные данные по молекулярным массам позволяют представить экспериментальные значения  $[\eta]$  для исследуемых образцов в зависимости от  $M$  (точки на рис. 4). Они могут быть использованы для

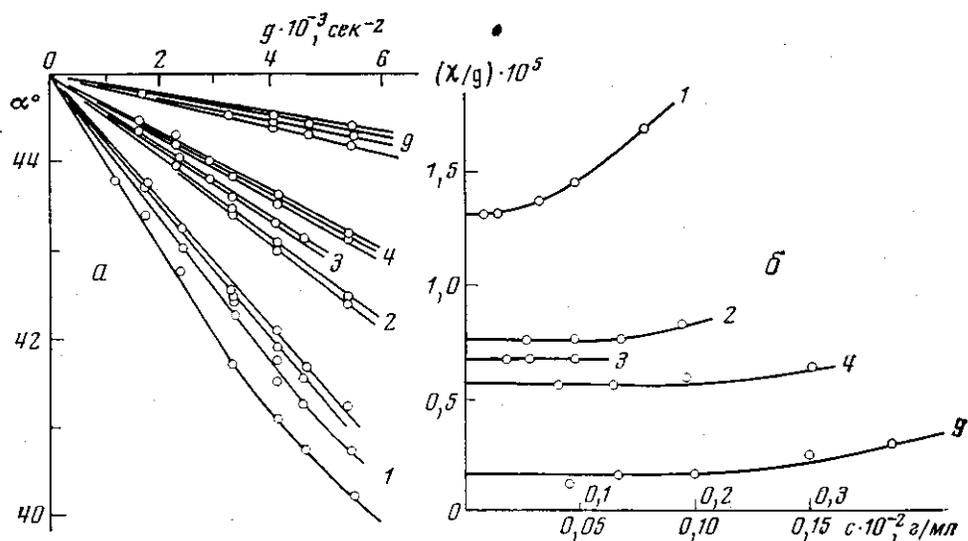


Рис. 2. Зависимость  $\alpha = \pi/4 - \chi$  от  $g$  (а) и  $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$  от  $c$  (б); а — несколько кривых для одного образца соответствуют различным концентрациям; б — верхняя ось абсцисс приведена для образца 9

исследования зависимости оптической анизотропии  $\gamma_1 - \gamma_2$  изучаемых молекул от их контурной длины  $L$ . Для раствора жестких, асимметричных по форме молекул теория ДЛП [6] приводит к соотношению

$$[\eta]/[\eta] = (2\pi/135nkT) (b/F) (n^2+2)^2 (\gamma_1 - \gamma_2) \quad (4)$$

где  $n$  — показатель преломления растворителя;  $k$  и  $T$  — постоянная Больцмана и абсолютная температура;  $b$  — коэффициент для молекул ППАГ, близкий к единице [5, 6]. Согласно теории оптической анизотропии персистентных цепей [9], применяемой нами для описания оптических свойств молекул ППАГ,

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \beta L \varphi(x) = \beta A x \varphi(x)/2 \quad (5)$$

Здесь  $\beta$  — оптическая анизотропия единицы длины цепи,  $A$  — длина сегмента Куна,  $x = 2L/A$ , а функция  $\varphi(x)$  равна

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= (6/5) [1 - (1 - e^{-x})/x] / \{x - 0,8[1 - (1 - e^{-x})/x]\} = \\ &= 1 - (5/9)x + (85/324)x^2 - (170/1458)x^3 + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

Согласно уравнений (4)–(6), теоретическая зависимость  $[\eta]/[\eta] = f(M)$  для червеобразной цепи представляется кривой, изображенной на рис. 4. Ее асимптотический предел равен

$$[\eta]/[\eta]_{M \rightarrow \infty} = (\pi/15nkT) (n^2+2)^2 \beta A, \quad (7)$$

а начальный наклон дается выражением

$$[(\eta)/[\eta])/M]_{M \rightarrow 0} = (\pi/9nkT) (n^2+2)^2 (\beta/M_L), \quad (8)$$

где  $M_L = M/L$  — молекулярная масса единицы длины червеобразной цепи.

Для наилучшего совпадения теоретической кривой (рис. 4) с экспериментальными точками выбраны значения предела  $([\eta]/[\eta]) = 280 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см} \cdot \text{сек}^2$  и начального наклона  $[(\eta)/[\eta])/M] = 3,1 \cdot 10^{-12} \text{ см} \cdot \text{сек}^2 \cdot \text{г}^{-2}$ .

Длина периода идентичности растянутой цепи ППАГ (рис. 5) равна 15 Å, молекулярная масса этого участка цепи равна 281. Соответственно

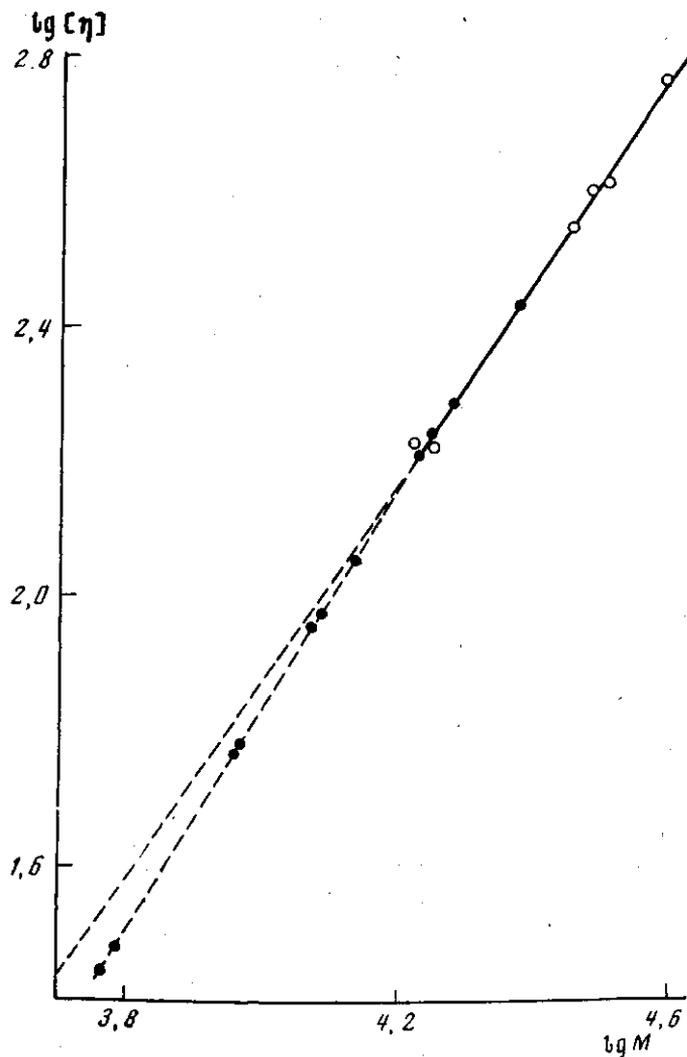


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  от  $M$

$M_L = 281/15 \cdot 10^{-6} = 18,75 \cdot 10^8$  г/см. Используя эту величину и выбранное выше значение начального наклона, по формуле (8) находим  $\beta = 5,8 \cdot 10^{-25}$  см<sup>3</sup>/Å =  $5,8 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>. Эта величина близка к значению  $\beta = 6,6 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>, найденному ранее для ПШБА [5] и ППФТФ [6] в соответствии с близостью химического строения ППАГ и двух указанных полимеров.

Используя выбранное выше предельное значение кривой  $([\eta]/[\eta])_{M \rightarrow \infty} = 280 \cdot 10^{-10}$  г<sup>-1</sup>·см·сек<sup>2</sup> и  $\beta = 5,8 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> по формуле (7), находим  $A = 300$  Å. Если для цепи ППАГ число «мономерных звеньев» в периоде идентичности условно принять равным трем (по числу групп NH и CO), то в сегменте цепи число мономерных звеньев  $S = 160$ .

Таким образом, молекулы ППАГ имеют весьма высокую равновесную жесткость в соответствии с их *para*-ароматической структурой и конформацией «коленчатого вала» [10].

В то же время молекулярные цепи ППАГ несколько более гибки, чем у других изученных ароматических полиамидов [5, 6]. Их структура отличается наличием гидразидной связи N—N в повторяющемся звене (рис. 5). Поскольку вращения вокруг связи N—N значительно более сво-

бодно, чем вокруг амидной связи C—N, это обстоятельство иногда рассматривается как причина большей свернутости цепей ППАГ по сравнению с ППФТФ [3]. Однако следует учесть, что в цепи «коленчатый вал» (рис. 5) связь N—N параллельна всем *para*-ароматическим осям, вокруг которых вращение не менее свободно (степень заторможенности  $\sigma^2=2,5$ ) [10], чем вокруг связи N—N. Кроме того, как было показано [10], характер заторможенности этих вращений не оказывает существенного влияния на равновесную жесткость молекулярных цепей *para*-ароматических полиамидов. Поэтому большая гибкость молекул ППАГ не может быть объ-

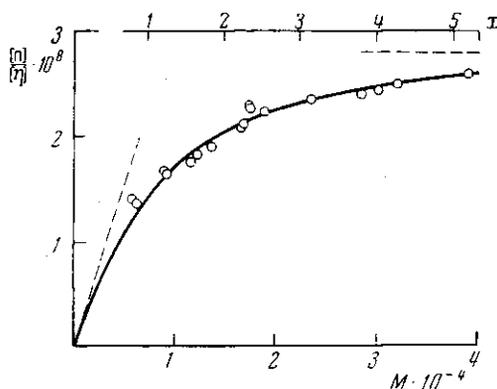


Рис. 4. Зависимость  $[\eta]/[\eta]$  от  $M$ . Точки — экспериментальные данные; кривая — теоретическая зависимость, рассчитанная по результатам уравнений (4)–(6)

яснена меньшей заторможенностью вращения вокруг гидразидной связи по сравнению с амидной.

Более существенное значение может иметь тот факт, что наличие гидразидной группы увеличивает расстояние по цепи между соседними с ней фенильными циклами, что уменьшает стерические взаимодействия между ними и увеличивает возможность нахождения той или иной амидной группы в *цис*-конфигурации. Если такая возможность осуществляется, то в соответствующем звене молекулярной цепи ППАГ появляется связь вращения, направленная под углом  $120^\circ$  к цепи, и цепь претерпевает резкий излом под этим углом (рис. 6). Наличие такого рода «дефектных» звеньев, очевидно, приводит к резкому уменьшению равновесной жесткости молекул ППАГ. Действительно, такую регулярно «изломанную» молекулу ППАГ можно представить как цепь, состоящую из прямолинейных участков длиной  $\Delta$  каждый, сочлененных друг с другом под углом  $\phi=120^\circ$  и вращающихся под этим углом со степенью заторможенности  $\sigma^2$ . При достаточной длине полимерной цепи эквивалентная ей цепь свободно сочлененных сегментов Куна будет иметь длину сегмента [11]

$$A = \sigma^2 \frac{\Delta}{\cos(\phi/2)} \cdot \frac{1 + \cos \phi}{1 - \cos \phi}, \quad (9)$$

где можно принять  $\sigma^2=2,5$ . Длина «мономерного звена» цепи ППАГ (т. е. участка полимерной цепи, содержащего одну амидную группу) равна  $\lambda$ , поэтому  $\lambda/\Delta = \delta$  есть отношение числа амидных групп цепи, находящихся в *цис*-конфигурации к их общему числу в молекулярной цепи (поскольку в участке цепи  $\Delta$  содержится одна амидная группа, приводящая к «излому» цепи, т. е. имеющая *цис*-структуру). Учитывая сказанное и используя выражение (9), находим число мономерных звеньев в сегменте Куна для молекулы ППАГ

$$S_{\text{ПАГ}} = A/\lambda = (\sigma^2/\delta) (1/\cos(\phi/2)) \cdot (1 + \cos \phi)/(1 - \cos \phi) \quad (10)$$

Если приписать различие в гибкости ППАГ и ППФТФ действию механизма излома цепи и считать различные механизмы гибкости в цепи аддитивными, то количественно это различие можно выразить соотноше-

нием

$$\frac{1}{S_{\text{ПАГ}}} - \frac{1}{S_{\text{ТФА}}} = \frac{\delta}{\sigma^2} \cdot \frac{1 - \cos \phi}{1 + \cos \phi} \cdot \cos \frac{\phi}{2} \quad (11)$$

Здесь  $S_{\text{ПАГ}}=160$  — число мономерных звеньев в сегменте ППАГ,  $S_{\text{ТФА}}=200$  — то же в сегменте ППФТФ,  $\phi=120^\circ$  — угол «излома» цепи,  $\sigma^2=2,5$ ,  $\delta$  — отношение числа амидных групп, находящихся в *цис*-конфигурации, к их общему числу в цепи ППАГ. Подставляя численные значения величин, входящих в [11], получим  $\delta=2 \cdot 10^{-3}$ . Таким образом, для объяснения различия в жесткости молекулярных цепей ППАГ и ППФТФ достаточно

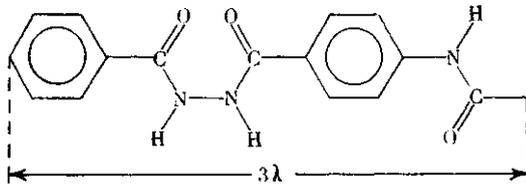


Рис. 5. Период идентичности молекулярной цепи ППАГ

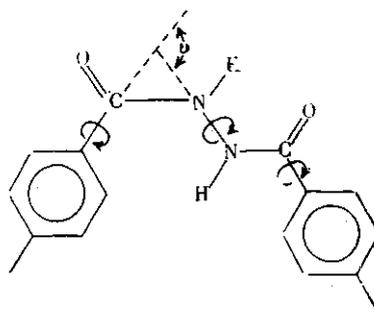


Рис. 6. *Цис*-структура амидной группы и «излом» цепи ППАГ

допустить, что всего лишь 0,2% амидных групп цепи ППАГ находится в *цис*-конфигурации.

В то же время не исключено, что даже столь незначительное содержание внутримолекулярных «дефектных» структур может резко снизить вероятность надмолекулярной ориентационной упорядоченности в концентрированном растворе ППАГ и помешать спонтанному образованию мезоморфного состояния.

Научно-исследовательский физический институт при Ленинградском государственном университете  
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
12 IV 1977

#### Литература

1. W. B. Black, J. Macromolec. Sci. A7, 3, 1973.
2. A. Cifferi, Polymer Engng Sci., 15, 191, 1975.
3. G. Allegra, Polymer Engng Sci., 15, 207, 1975.
4. Y. Y. Burke, J. Macromolec. Sci. A7, 187, 1973.
5. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штенникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Воложина, Докл. АН СССР, 224, 1126, 1975.
6. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Т. В. Пекер, Г. И. Кудрявцев, А. В. Воложина, В. Д. Калмыкова, Докл. АН СССР, 231, 1373, 1976.
7. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergeb. exakt Naturwiss., 25, 1, 1951.
8. V. N. Tsvetkov, E. Y. Ryumtsev, N. V. Pogodina, Y. N. Shtennikova. Europ. Polymer J., 11, 37, 1975.
9. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 165, 360, 1965.
10. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 1621, 1976; Europ. Polymer J., 12, 867, 1976.
11. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.

**DYNAMIC BIREFRINGENCY AND CONFORMATION OF MOLECULES  
OF AROMATIC POLY(AMIDE HYDRAZIDE) IN SOLUTIONS**

*Tzvetkov V. N., Kudryavtzev G. I., Mikhajlova N. A.,  
Volokhina A. V., Kalmykova V. D.*

**S u m m a r y**

The flow birefringency in solutions of some species of *p*-aromatic poly(amide hydrazide) (PPAH) in dimethyl sulphoxide solvent is studied and intrinsic viscosity  $[\eta]$  of these solutions is measured. The values of molecular mass ( $M$ ) of these species are determined using  $[\chi/g]$  parameters, orientation angles and  $[\eta]$  values. From the  $[\eta]/[\eta]$  upon  $M$  relationship (where  $[\eta]$  is the birefringence parameter) by using the theory of optic anisotropy of persistent chains the length of the Kuhn's segment of the PPAH chain, being equal to 800 Å, was determined. The lower value of this parameter comparing with segment length for other *p*-aromatic polyamides is due to the *cis*-configuration of some fraction amide groups in PPAH chains.