

УДК 541.64:539.199

**КОНФОРМАЦИЯ И РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ  
ПОЛИ-(NN'-ДИМЕТИЛ-n-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА)  
В РАСТВОРАХ**

*Цветков В. Н., Котон М. М., Штеникова И. Н.,  
Лавренко П. Н., Пекер Т. В., Окатова О. В.,  
Новаковский В. Б., Носова Г. И.*

Исследованы диффузия, вязкость, ультрафиолетовое поглощение и двойное лучепреломление в потоке растворов одиннадцати образцов поли-(NN'-диметил-n-фенилентерефталамида) в 96%-ной серной кислоте. Рассчитаны молекулярные массы по диффузии и вязкости с использованием гидродинамического параметра  $A_0 = 3,78 \cdot 10^{-10}$  эрг/град. Получены зависимости, связывающие характеристические вязкости  $[\eta]$  и коэффициенты диффузии  $D$  с молекулярными массами  $M_{D\eta}$ :  $[\eta] = 2,9 \cdot 10^{-3} M_{D\eta}^{0,96}$  и  $D = 1,9 \cdot 10^{-5} M_{D\eta}^{-0,65}$ . Экспериментально установлено, что оптическая анизотропия молекул полимера, определенная по двойному лучепреломлению в потоке, более чем на порядок ниже соответствующих величин для незамещенных *пара*-ароматических полиамидов. Показано, что длина сегмента Куна  $A$  молекул поли-(NN'-диметил-n-фенилентерефталамида), полученная из анализа оптических данных, в 20 раз меньше величины  $A$  для других исследованных ранее незамещенных *пара*-ароматических полиамидов. Вероятной причиной этого в молекулах N-замещенного полиамида является отклонение структуры амидной группы его цепи от плоской *транс*-конформации, характерной для молекулярных цепей незамещенных *пара*-ароматических полиамидов.

Характерным свойством *пара*-ароматических полиамидов является большая равновесная жесткость их молекулярных цепей, приводящая к «палочкообразной» форме молекул в области низких молекулярных масс и обеспечивающая возможность получения сверхвысокомодульных волокон из образцов достаточно высокой молекулярной массы. В формировании этих уникальных свойств решающую роль играет специфика молекулярных конформаций, при которых молекулярная цепь имеет форму «коленчатого вала» [1]. Структурными особенностями мономерного звена *пара*-ароматического полиамида, обеспечивающими такую конформацию цепи, являются *пара*-положения ароматических циклов и *транс*-конформация амидных групп в цепи [2]. Невыполнение одного из этих двух условий приводит к нарушению структуры «коленчатого вала» и к соответствующему уменьшению равновесной жесткости молекулярной цепи [3–5].

В связи с этим представляется существенным изучение вопроса о том, в какой мере те или иные вариации в химическом строении ароматических циклов и амидных групп цепи могут приводить к заметным изменениям в конформационных свойствах молекул *пара*-ароматических полиамидов.

Недавно было показано, что присоединение алкильных заместителей к ароматическим циклам поли-(n-фенилентерефталамида) (I) не меняет заметным образом конформационных характеристик его молекул в разбавленных растворах [6].

В данной работе изучаются конформационные свойства молекул *пара*-ароматического полиамида, в котором атом водорода амидной группы замещен на метильный радикал,— поли-(NN'-диметил-*n*-фенилентерефталамида) (II). Синтез этого полимера был описан ранее [7].

Полимеры I и II молекулярно растворяются только в концентрированной серной кислоте. В работе проведены измерения УФ-поглощения, характеристических вязкостей  $[\eta]$  и двойного лучепреломления в потоке растворов ряда образцов полимера II в 96%-ной серной кислоте при  $21^\circ$  (вязкость кислоты  $\eta_0 = 22 \cdot 10^{-2}$  дин/см $^2$ ) и коэффициентов поступательной диффузии  $D$  при  $26^\circ$  ( $\eta_0 = 19,4 \cdot 10^{-2}$  дин/см $^2$ ).

УФ-спектры поглощения снимали на приборе СФ-4. На рис. 1 представлены кривые поглощения УФ-излучения сернокислотными растворами второго и девятого образцов полимера II (кривые 1, 2). Их можно сравнить с кривой 3 поглощения та-

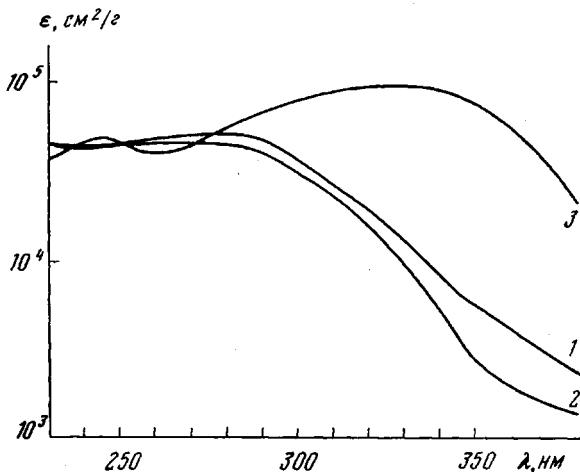


Рис. 1. Спектры УФ-поглощения растворами образцов 2 (1) и 9 (2) полимера II в 96%-ной  $H_2SO_4$ ; 3 — то же для сернокислотного раствора полиамида I

ким же раствором полиамида I. Практическое совпадение кривых в области длины волны  $\lambda = 270$  нм, отвечающей поглощению фенильных групп, согласуется с одинаковым их расположением в цепях обоих полимеров. В то же время сильное расходжение кривых при  $\lambda > 300$  нм, т. е. различие (в 10 и более раз) в поглощающей способности данных полимерных растворов в области  $\lambda$ , характерной для азотсодержащих радикалов, обусловлено, очевидно, природой заместителей у атома азота амидной группы в цепях полiamидов I и II.

Диффузия молекул полимера II в 96%-ной  $H_2SO_4$  при  $26^\circ$  исследована на поляризационном диффузометре [8] по новой экспериментальной методике [9], позволяющей вести измерения коэффициентов диффузии макромолекул в агрессивных средах. Первоначально узкая концентрационная граница между раствором и растворителем в рабочей полости фторопластового вкладыша (толщиной 2 см) создавалась с помощью воздуха под давлением 0,5–1,5 атм, процесс насыщения продолжался 1–2 часа. Диффузионные кривые обрабатывали в гауссовом приближении по методу площадей и максимальных ординат. Значения дисперсии этих кривых в зависимости от времени представлены на рис. 2. Из площадей, ограниченных диффузионными кривыми, рассчитаны значения инкремента показателя преломления, среднее (по образцам) значение которого  $\Delta n/\Delta c = 0,20$  см $^3$ /г (при  $\lambda = 542$  нм), что несколько меньше этой характеристики для полимера I [10]. Концентрации растворов были равны  $c = -0,09$ – $0,06$  г/дл. На примере образца 6 было показано отсутствие концентрационной зависимости диффузии в области концентрации 0,18– $0,06$  г/дл.

По описанной ранее методике [11, 12] измеряли величины двойного лучепреломления в потоке  $\Delta n$  и углы ориентации  $\phi$  в зависимости от градиента скорости потока  $g$  и концентрации раствора  $c$ . Использован тефлоновый динамооптиметр с высотой ротора 6 см и величиной зазора между ротором и статором 0,06 см.

На рис. 3 представлена зависимость величины  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $g(\eta - \eta_0)$  ( $\eta$  — вязкость раствора) для разных образцов полимера II. Точки, соответствующие разным концентрациям растворов, группируются около одной прямой для каждого образца. Наклоны прямых определяют величину приведенного двойного лучепреломления  $\Delta n/g(\eta - \eta_0) = [n]/[\eta]$ . Величины  $\Delta n/g(\eta - \eta_0) = [n]/[\eta]$  приведены в таблице.

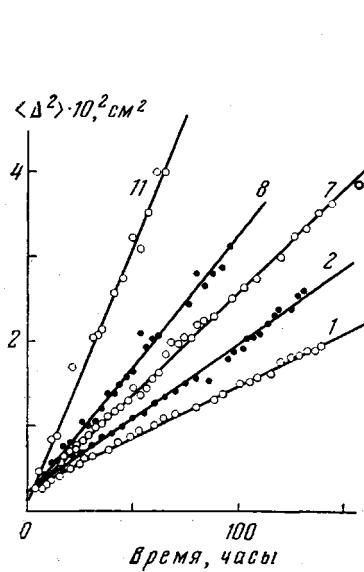


Рис. 2. Зависимость дисперсии по смещениям диффузионной концентрационной границы от времени для образцов 1, 2, 7, 8 и 11 полимера II в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 26°

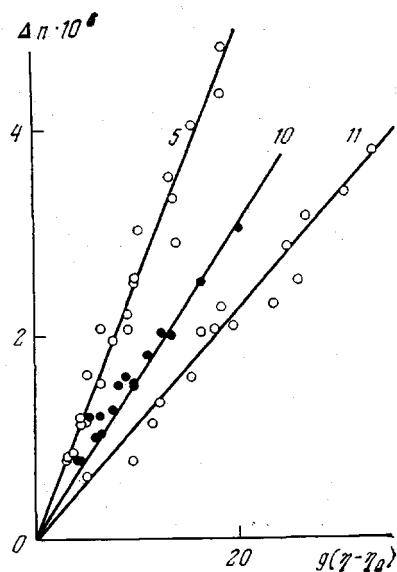


Рис. 3. Зависимость величины двойного лучепреломления  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $g(\eta - \eta_0)$  для образцов 5, 10 и 11 полимера II в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$

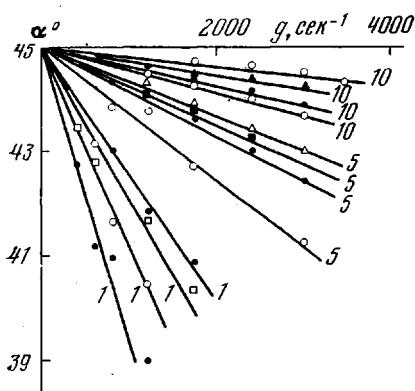


Рис. 4. Зависимость угла ориентации  $\alpha$  от градиента скорости  $g$  для растворов разных концентраций образцов 1, 5 и 10

Для более высокомолекулярных образцов (1, 2, 5, 7) измерены углы ориентации  $\alpha$  двойного лучепреломления в зависимости от градиента скорости потока (рис. 4). Из рис. 4 видно, что угол  $\alpha$  линейно убывает на 2–4 градуса с ростом градиента скорости до 2000–3000  $\text{сек}^{-1}$ . Это дает возможность определить начальные наклоны зависимостей  $\chi = f(g)$  ( $\chi = 45^\circ - \alpha$ ) для каждой концентрации полимера. На рис. 5 представлены концентрационные зависимости начальных наклонов  $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ . Экстраполя-

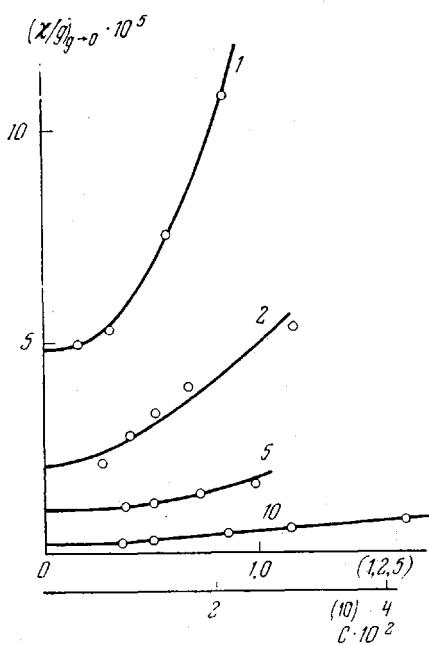


Рис. 5. Зависимость величины  $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$  от концентрации раствора с для образцов 1, 2, 5, 10 полимера II в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$

ция этих графиков на  $c \rightarrow 0$  позволяет определить характеристические углы ориентации  $[\chi/g] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} (\chi/g)$  для ряда образцов полимера II.

Характеристические вязкости  $[\eta]$  всех образцов определены в капиллярном вискозиметре при  $21^\circ$ . Величины  $[\chi/g]$  и  $[\eta]$  также приведены в таблице.

Из приведенных в таблице экспериментальных данных видно, что изучаемые образцы резко различаются по их характеристическим вязкостям, коэффициентам поступательной диффузии  $D$  и характеристическим углам ориентации двойного лучепреломления в потоке. Изменение этих величин от образца к образцу отражает в первую очередь различия в их

**Характеристические вязкости  $[\eta]$ , приведенное двойное лучепреломление  $[\eta]/[\eta]$ , коэффициенты поступательной диффузии  $D$ , характеристические углы ориентации  $[\chi/g]$  и ММ образцов поли-( $NN'$ -диметил- $n$ -фенилентерефталамида) в серной кислоте**

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , см <sup>2</sup> /с	$D \cdot 10^9$ , см <sup>2</sup> /сек	$\frac{[\eta]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$ , см·сек <sup>2</sup> /с	$[\chi/g] \cdot 10^4$ , сек	$M D \eta \cdot 10^{-8}$
1	1,00	0,16	22,0	4,8	47±12
2	0,65	0,23	23,6	2,0	26±8
3	0,61	0,20	22,0	—	42±8
4	0,48	0,23	—	—	34±13
5	0,42	0,29	22,5	1,0	20±4
6	0,37	0,30	20,0	—	20±8
7	0,28	0,33	21,0	0,6	20±2
8	0,22	0,44	17,0	—	10±1
9	0,20	0,48	—	—	9±3
10	0,18	0,42	17,0	0,2	14±6
11	0,07	0,90	15,6	—	5±2

молекулярных массах и может быть использовано для определения последних.

Значения коэффициентов диффузии, полученные из наклонов прямых рис. 2, сопоставлены на рис. 6 с характеристическими вязкостями  $[\eta]$  образцов полимера II. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg D$  для этого полиамида (черные точки на прямой 2, рис. 6) практически совпадает с кривой 2, построенной для поли-( $m$ -фениленизофталамида) (III) [4], тогда как кривая 1 для жесткоцепного полимера I [10] значительно удалена от них таким образом, что при равных трансляционных подвижностях (равные  $D$ ) молекул I и II характеристические вязкости для первого полимера больше, чем для второго. Этот факт указывает на близость гидродинамических свойств макромолекул II и III (и на меньшую равновесную жесткость молекул II по сравнению с молекулами I).

Молекулярные массы образцов полимера II рассчитаны по уравнению  $M_{D\eta} = (A_0 T)^3 / [\eta] (\eta_0 D)^3$  по значениям  $D$  и  $[\eta]$  с использованием гидродинамической постоянной  $A_0 = 3,78 \cdot 10^{-10}$  эрг/град. Следует отметить, что попытка рассчитать молекулярные массы полиамида II только по диффузионным данным (аналогично тому, как это делалось для полимера I [10]), приводит к меньшим величинам  $M$  (в 3 раза), что также указывает на неправомочность подхода к молекулам II как к палочкообразным. Величины  $[\eta]$ ,  $D$  и  $M_{D\eta}$ , полученные из вискозиметрических и диффузионных измерений, могут быть сопоставлены со значениями  $[\chi/g]$ , определенными на основании измерений углов ориентации двойного лучепреломления в потоке.

Как известно [8], теория приводит к соотношению

$$[\chi/g] = a \frac{M[\eta]\eta_0}{RT}, \quad (1)$$

где коэффициент  $a$  — постоянная для гомологического ряда молекул, зависящая от их конформационных свойств. Так, для жесткой палочки (эллипсоида)  $a=0,625$ , для сферы — 0,2, для кинетически гибкого непротекаемого гауссова клубка — 0,1.

На рис. 7 (прямая 1) представлена зависимость  $[\chi/g]$  от  $[\eta]_{D\eta} M_{D\eta}/RT$  для некоторых из исследованных образцов, согласно данным таблицы. Экспериментальные точки ложатся на прямую, проходящую через начало координат в соответствии с уравнением (1), иллюстрируя корреляцию между молекулярными характеристиками, полученными из гидродинамических и динамооптических измерений. Однако наклон прямой 1 рис. 7 приводит к значению  $a \approx 1,2$ , что вдвое превосходит максимальное теоретическое значение. Последнее обстоятельство наблюдалось и в других случаях [8] и может быть приписано как влиянию полидисперсности изучаемых образцов, так и неадекватности значения  $A_0=3,78 \cdot 10^{-10}$  эрг/град, используемого при вычислении  $M_{D\eta}$ .

Зависимости коэффициентов диффузии  $D$  и характеристических вязкостей  $[\eta]$  от  $M_{D\eta}$  в двойном логарифмическом масштабе приведены на рис. 6 (прямые 3 и 4).

Связь между молекулярной массой,  $[\eta]$  и  $D$  для полимера II в концентрированной серной кислоте может быть описана следующими уравнениями:

$$[\eta]=2,9 \cdot 10^{-3} M_{D\eta}^{0,98} \quad (2)$$

$$D=1,9 \cdot 10^{-5} M_{D\eta}^{-0,65}$$

На рис. 6 для сравнения приведена также экспериментальная зависимость  $[\eta]$  от  $M_{D\eta}$  для полимера I (кривая 5). Видно, что при одной и той же массе  $M$  сравниваемые полимеры резко отличаются по величине характеристической вязкости и по показателю степени в соотношении Марка — Кунга (показатель степени в уравнении  $[\eta]=KM^a$  для низкомолекулярных

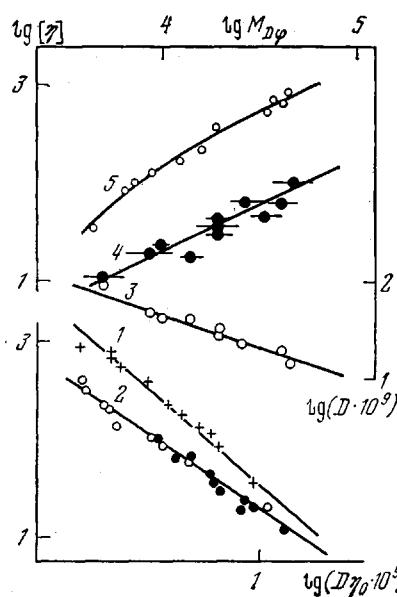


Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости от коэффициентов поступательной диффузии макромолекул I (1), II (2, черные точки) в 96%-ной  $H_2SO_4$  и III в ДМАА с добавкой 3% LiCl (2, светлые точки); кривые 3—5 — зависимости коэффициентов диффузии растворов полимеров II (3) и I (4) в 96%-ной  $H_2SO_4$  от  $M_{D\eta}$

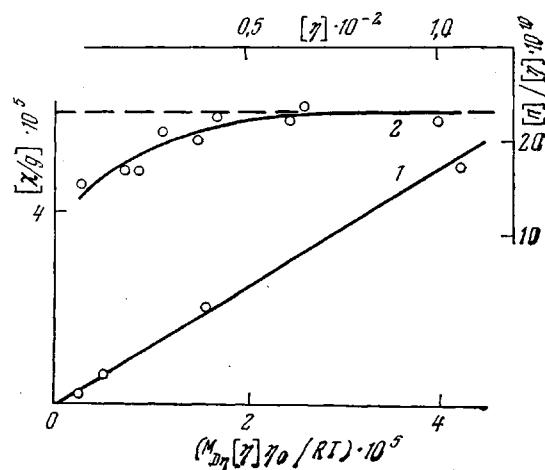


Рис. 7. Зависимости характеристических углов ориентации  $[\chi/g]$  от параметра  $M_{D\eta}[\eta]_0/RT$  (1) и приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  от характеристической вязкости для образцов полимера II в 96%-ной  $H_2SO_4$

образцов полиамида I равен 1,7 [12, 10]. Это может быть вызвано в первую очередь различием гидродинамических размеров макромолекул I и II при одной и той же степени полимеризации, а следовательно, различием их равновесных жесткостей, поскольку для обоих полимеров эти зависимости представлены в одном растворителе — 96%-ной серной кислоте.

Для количественной характеристики равновесной жесткости молекул, как было показано для ряда жесткоцепных ароматических и алифатических полиамидов, весьма эффективным методом является изучение зависимости двойного лучепреломления в потоке от молекулярной массы полимера [2, 11–14].

Однако в исследованной области молекулярных масс ( $5\text{--}50 \cdot 10^3$ ) изменение  $[n]/[\eta]$  с изменением  $M$  для молекул II незначительно, что иллюстрирует рис. 7 (кривая 2). Как и в случае полимера III [3], это уменьшение, по крайней мере частично, может быть приписано тривиальному влиянию эффекта макроформы. Более существенное заключение можно сделать из сопоставления величин двойного лучепреломления в потоке для полиамидов I и II.

Как и для других ароматических полиамидов, содержащих ароматические циклы в основной цепи [3, 5, 11, 12] двойное лучепреломление полимера II положительно по знаку. Величина его  $[n]/[\eta]$  для этого полимера в области  $M \geq 20 \cdot 10^3$  достигает практически предельного значения  $([n]/[\eta])_\infty = 23 \cdot 10^{-10}$ , которое в 20 раз ниже соответствующей величины для полиамида I ( $([n]/[\eta])_\infty = 400 \cdot 10^{-10}$ ) [12] и близко к величине  $([n]/[\eta])_\infty = 27 \cdot 10^{-10}$  для полимера III [3].

В области молекулярных масс, где двойное лучепреломление в потоке не зависит от длины цепи, макромолекула по своим оптическим свойствам может моделироваться гауссовым клубком, и потому величина  $[n]/[\eta]$ , согласно теории Куна [15], равна

$$([n]/[\eta])_\infty = 4\pi(n_s^2 + 2)^2 \Delta a s / 45 n_s k T, \quad (3)$$

т. е. определяется оптической анизотропией мономерного звена  $\Delta a$  и числом  $s$  мономерных звеньев в сегменте Куна ( $n_s$  — показатель преломления растворителя,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура).

Строение мономерного звена молекулы II отличается от звена I заменой атома водорода на сравнительно мало анизотропную метильную группу. Поэтому можно полагать, что величина  $\Delta a$  для полимера II практически не должна отличаться от анизотропии  $\Delta a$  полимера I. Тогда резкое различие экспериментально определенных величин предельного приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  для полимеров I и II должно быть вызвано различием в размерах их сегментов, а число мономерных звеньев в сегменте молекулы II  $s$  может быть определено из соотношения

$$([n]/[\eta])_{\infty, \text{тФА}} / ([n]/[\eta])_\infty = s_{\text{тФА}} / s, \quad (4)$$

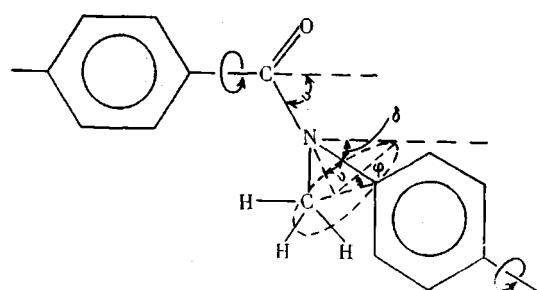
где  $s_{\text{тФА}}$  и  $([n]/[\eta])_{\infty, \text{тФА}}$  — число мономерных звеньев в сегменте и предельное приведенное двойное лучепреломление полимера II в серной кислоте. Подставляя в формулу (4) экспериментальные величины  $([n]/[\eta])_\infty, \text{тФА} = 400 \cdot 10^{-10}$  [12],  $([n]/[\eta])_\infty = 23 \cdot 10^{-10}$  и  $s_{\text{тФА}} = 200 \pm 20$  [12], получаем значение  $s = 11 \pm 1$ . Эта величина близка к величине  $s$  для гибкоцепных полимеров и полимера III [3]. Соответствующая этому длина сегмента Куна для цепи полиамида II  $A = s\lambda = 67 \text{ \AA}$  (где  $\lambda$  — проекция мономерного звена на направление цепи  $\lambda \approx 6,1 \text{ \AA}$ ) в 3–4 раза превосходит величину  $A$  для типичных гибкоцепных полимеров [8]. Поэтому, хотя конформация цепей для большинства исследованных образцов близка к гауссовой, эффект «протекания» в их молекулах достаточно велик. Именно этим объясняются высокие значения показателей степени в формулах (2).

Таким образом, сравнительный анализ экспериментальных данных по двойному лучепреломлению в потоке и гидродинамическим свойствам молекул II и III приводит к заключению, что замещение метильной группой атома водорода в амидной группе полимера I приводит к резкому уменьшению (более чем на порядок) равновесной жесткости молекул этого жесткоцепного *пара*-ароматического полиамида.

Как уже указывалось выше, условиями, обеспечивающими большую равновесную жесткость молекул ароматического полиамида, являются *пара*-положение ароматических циклов и плоская *транс*-структуре амидных групп молекулярной цепи. Поскольку первое из этих условий выполняется как для полиамида I, так и для полиамида II, причину резкого уменьшения жесткости цепи при переходе от первого полимера ко второму следует искать в различных конфигурациях их амидных групп.

Как известно, плоская *транс*-конфигурация — не единственная возможная структура амидной группы в молекулах полииамидов. Так, в молекулярных цепях полиалкилизоцианатов (нейлон 1) амидные группы находятся как в *транс*-, так и в *цис*-конфигурациях, регулярно чередующихся вдоль цепи [13]. При этом стерические взаимодействия массивных алкильных радикалов, замещающих водород амидной группы, деформируя последнюю и нарушая ее компланарность, не ликвидируют жесткости молекулярной цепи, поскольку вращение вокруг амидной связи C—N остается сильно заторможенным за счет квазисопряженного характера этой связи, а молекулярная цепь целиком состоит из амидных групп [16].

В молекулярной цепи полимера II химическое строение N-метилзамещенной амидной группы сходно с ее структурой в цепях полиалкилизоцианатов, следовательно, есть основания считать, что и в этом случае структура амидной группы некомпланаарна, что должно приводить к следующей конформации цепи полиамида II. Фрагмент молекулярной цепи полимера II, содержащей амидную группу и два соседних с ней фенильных цикла, имеет строение



Здесь отклонение от плоской *транс*-формы амидной группы характеризуется азимутом поворота  $\varphi$ -связи N-фенил, при сохранении неизменным валентного угла  $\pi-\varphi$  в основной цепи. Как следствие этого две соседние *пара*-ароматические оси, вокруг которых возможно вращение в цепи ароматического полимера (указаны стрелками), оказываются повернутыми одна относительно другой на угол  $\delta$ , величина которого определяется соотношением

$$\sin \frac{\delta}{2} = \sin \frac{\varphi}{2} \cdot \sin \theta \quad (5)$$

Конформационные свойства такой полимерной молекулы могут быть описаны эквивалентной цепью линейных виртуальных связей, соединенных под углом  $\delta$  и врачающихся под этим углом со степенью заторможенности  $\sigma^2 \approx 2,5$ , характерной для ароматических полииамидов [1].

При достаточной длине такой цепи, содержащей  $n$  связей длиною  $\Delta$ , средний квадрат расстояния между ее концами равен

$$\bar{h}^2 = \sigma^2 n \Delta^2 \frac{1 + \cos \delta}{1 - \cos \delta} \quad (6)$$

Число мономерных звеньев (каждое из которых содержит фенильный цикл и амидную группу) в сегменте Куна эквивалентной цепи соответственно равно

$$s = \frac{\sigma^2}{\cos^2 \frac{\delta}{2}} \cdot \frac{1 + \cos \delta}{1 - \cos \delta} \quad (7)$$

а с учетом соотношения (5)

$$s = \frac{\sigma^2}{\sin^2 \frac{\Phi}{2} \cdot \sin^2 \vartheta} \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что  $s$  (равновесная жесткость молекулярной цепи) уменьшается при увеличении  $\Phi$ , т. е. при отклонении структуры амидной группы от плоской *транс*-конформации. При  $\Phi=0$ , т. е. при *транс*-структуре амидной группы  $s=\infty$ , что соответствует конформации цепи типа «коленчатый вал». Минимальное значение  $s=\sigma^2/\sin^2 \vartheta$  получаем при  $\vartheta=\pi/2$ , когда амидная группа имеет плоскую *цис*-структуру.

Если учесть, что в рассматриваемом случае для полимера II  $\vartheta=60^\circ$  и  $\sigma^2 \approx 2,5$ , как и для всех других ароматических полиамидов [1], то при плоской *цис*-структуре всех амидных групп цепи, согласно соотношению (8), получаем  $s_{цис}=3,3$ , что в 3 раза меньше найденного выше экспериментального значения  $s=11$ .

Таким образом, как *транс*-, так и *цис*-структура амидных групп не соответствует имеющимся экспериментальным данным, которые можно объяснить, приняв «свернутую в среднем» некомпланарную конформацию амидной группы. Соответствующая этому величина  $\sin^2(\Phi/2)$  может быть найдена подстановкой в уравнение (8) экспериментального значения  $s=11$  и величин  $\Phi$  и  $\sigma^2$ , указанных выше. Отсюда находим  $\sin^2(\Phi/2)=5/33$ , что соответствует среднему азимуту свернутой конформации  $\Phi=46^\circ$ .

Полученная величина  $\Phi$  — лишь среднее значение как по времени, так и по всем амидным группам цепи. Динамику отклонения амидных групп от компланарной структуры можно представлять по-разному — как наличие более или менее фиксированного значения  $\Phi$  для каждой амидной группы (поворотно-изомерное представление) или как термические колебания в ней значений  $\Phi$  во времени в указанных пределах. В поворотно-изомерном приближении возможен и другой механизм гибкости: когда все амидные группы цепи имеют компланарную структуру, но одна часть из них находится в *транс*-, а другая в *цис*-форме. При этом легко показать [5], что для уменьшения жесткости цепи до значения  $s=11$  достаточно, чтобы 30% от общего числа амидных групп находились в *цис*-конформации.

Для более определенного выбора одного из указанных возможных механизмов необходимы дальнейшие экспериментальные исследования конформационных свойств молекул N-замещенных ароматических полиамидов с широкой вариацией размеров и структуры замещающих групп.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 227, 1379, 1976; Europ. Polymer J., 12, 867, 1976.
2. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 2171, 1977.
3. В. Н. Цветков, Э. Н. Захарова, Н. А. Михайлова, Докл. АН СССР, 224, 1365, 1975.
4. М. Г. Битовская, Э. П. Астапенко, В. Я. Николаев, С. А. Диденко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 691, 1976.
5. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, Н. А. Михайлова, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Докл. АН СССР, 235, 1114, 1977.
6. M. Aprin, C. Strazielle, Compt. rend. 280C, 1293, 1975.
7. М. М. Котон, Г. И. Носова, Высокомолек. соед., B20, 711, 1978.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, гл. 5, 7, 8.
9. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Высокомолек. соед., A19, 2640, 1977.
10. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Высокомолек. соед., A21, 372, 1978.
11. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 1126, 1975; Europ. Polymer J., 12, 517, 1976.
12. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Докл. АН СССР, 231, 1373, 1976; Europ. Polymer J., 13, 455, 1977.
13. И. Н. Штеникова, В. Н. Цветков, Т. В. Пекер, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, Высокомолек. соед., A16, 1086, 1974.
14. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 239, 80, 1978.
15. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.
16. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Н. В. Погодина, Докл. АН СССР, 224, 112, 1975.

---

## CONFORMATION AND EQUILIBRIUM RIGIDITY OF POLY-(N, N'-DIMETHYL-p-PHENYLENETEREPHTHALAMIDE) MOLECULES IN SOLUTIONS

*Tsvetkov V. N., Koton M. M., Shtennikova I. N., Lavrenko P. N.,  
Peker T. V., Okatova O. V., Novakovsky V. B.,  
Nosova G. I.*

### Summary

Diffusion, viscosity, ultraviolet absorption and flow birefringence in solution of eleven specimens of poly(N,N'-Dimethyl-p-phenyleneterephthalamide) in 96% sulfuric acid are investigated. Molecular masses are calculated by diffusion and viscosity by using the hydrodynamical parameter  $A_0 = 3.78 \cdot 10^{-10}$  erg/grad. The relationships are obtained that relate the characteristic viscosities  $[\eta]$  and diffusivities  $D$  with the molecular masses  $M_{D\eta}$ :  $[\eta] = 2.9 \cdot 10^{-3} M^{0.96}$  and  $D = 1.9 \cdot 10^{-5} M_{D\eta}^{0.65}$ . It has been found experimentally that the optical anisotropy of polymer molecules defined by flow birefringence is more than in an order of magnitude lower than the corresponding values for para-aromatic polyamides. It is shown that the Kuhn segment length  $A$  of poly(N,N'-dimethyl-p-phenyleneterephthalamide) molecules obtained from the analysis of optical data is in 20 times lower than the value  $A$  for another unsubstituted para-aromatic polyimides investigated previously. A possible reason of this phenomenon is the deviation in the structure of amide group from a flat *trans*-configuration, characteristic for molecular chains of the unsubstituted para-aromatic polyamides.

---