

УДК 541.64:535.5

**ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ  
ПОЛИЦИКЛОГЕКСАНАМИДА, ПОЛИКАПРОЛАКТАМА  
И ИХ СОПОЛИМЕРОВ**

**Погодина Н. В., Старченко Л. В., Цветков В. Н.,  
Кудрявцев Г. И., Волохина А. В., Лукашева Н. В.,  
Калмыкова В. Д.**

Исследовано двойное лучепреломление в потоке сернокислотных растворов ряда образцов полициклогексанамида, поликаапролактама и их сополимеров. Анализ экспериментальных данных по двойному лучепреломлению в потоке с использованием формулы Куна приводит к значению длины статистического сегмента для поликаапролактама  $A=18 \text{ \AA}$  и для полициклогексанамида  $A=133 \text{ \AA}$ . Высокая равновесная жесткость цепи полициклогексанамида объясняется конформацией «коленчатого вала», характерной для всех *пара*-ароматических и *цара*-циклоалифатических полиамидов. Форма кривой зависимости жесткости сополимера от состава соответствует механизму аддитивности гибкости сополимеризуемых компонент.

В работе [1] изучалось двойное лучепреломление в потоке в растворах полициклогексанамида (ПЦГА) — алифатического полиамида, полученного методом анионной полимеризации [2]. Была установлена значительная равновесная жесткость этого полимера.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования двойного лучепреломления в потоке в растворах образцов ПЦГА, полученных двумя различными методами: высокотемпературной поликонденсацией [3] и анионной полимеризацией [2]. Кроме того, тем же методом продолжено изучение сополимеров ПЦГА с поликаапролактамом (ПКЛ) с широкой вариацией мольных соотношений компонент (50 : 50, 80 : 20, 90 : 10, 93 : 7, 95 : 5, 97 : 3).

Измерения были выполнены на установке с визуальной регистрацией двойного лучепреломления в потоке [4] в тефлоновых динамооптиметрах с внутренним ротором; высота роторов по ходу светового луча 6 и 2 см; величина зазоров 0,05 и 0,025 см; растворителем служила 96% серная кислота с плотностью  $\rho=1,834 \text{ g/cm}^3$  и вязкостью  $\eta_0=0,22 \text{ пуз}$ , показателем преломления  $n=1,43$  при  $21^\circ$ . Вискозиметрические данные получены с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда со временем течения растворителя 67 с. Температура опытов  $21^\circ$ .

В сернокислотных растворах гомополимеров ПЦГА и ПКЛ, а также в растворах их сополимеров обнаружено большое положительное по знаку двойное лучепреломление в потоке  $\Delta n$ , пропорциональное градиенту скорости  $g$ . Углы ориентации  $\alpha$  оптической оси раствора относительно направления потока убывали также пропорционально скорости сдвига  $g$ . Результаты измерения величины двойного лучепреломления и углов ориентации в зависимости от  $g$  представлены на рис. 1.

По наклонам прямых (рис. 1) определяли величины приведенной оптической анизотропии  $\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$  ( $\eta_0$  и  $\eta$  — вязкости растворителя

и раствора при данной концентрации  $c$ ), а также величины  $\chi/g = \frac{\pi/4 - \alpha}{g}$

(при малых  $g$ ). Экстраполяция значений к бесконечному разведению ( $c \rightarrow 0$ ) представлена на рис. 2 для всех исследованных образцов ПЦГА, а соответствующие значения углов ориентации  $[\chi/g] = \lim_{c \rightarrow 0} (\chi/g)$  вместе с другими характеристиками приведены в табл. 1.

Величины характеристических углов ориентации  $[\chi/g]$  и характеристических вязкостей  $[\eta]$  были использованы для оценки молекулярных масс по уравнению (1)

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

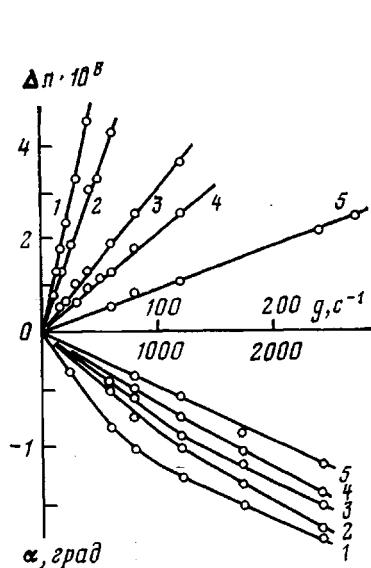


Рис. 1

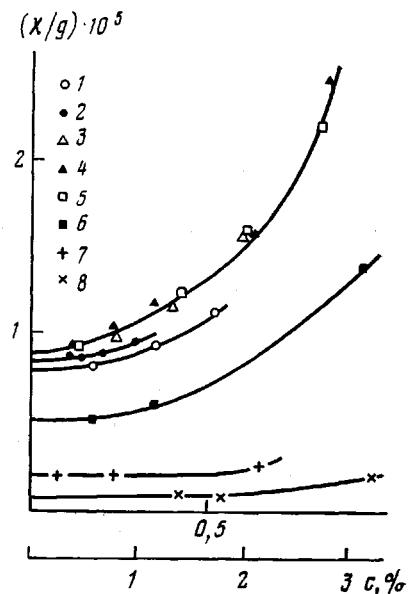


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины двойного лучепреломления и угла ориентации  $\alpha$  от градиента скорости  $g$  для растворов ПЦГА образец 4 (табл. 1) при концентрации 0,845 (1), 0,632 (2), 0,348 (3), 0,236 (4), 0,109 г/дл (5)

Рис. 2. Зависимость величины  $(\chi/g)$  от концентрации растворов ПЦГА  
Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1; нижний масштаб концентрации соответствует образцам 7 и 8

где  $R$  и  $T$  имеют обычные значения, коэффициент  $a$  принят равным 0,63. Это значение лежит в пределах, предсказываемых теориями для кинетически жестких молекул различной конформации [5].

Полученные таким образом молекулярные массы приведены в табл. 1, из которой видно, что для первых пяти образцов ПЦГА молекулярные массы (так же, как и характеристические вязкости) практически совпадают и приближаются к значению  $M=16 \cdot 10^3$ , полученному для образца 4 по данным поступательной диффузии  $D$  и характеристической вязкости  $[\eta]$  в  $H_2SO_4$ . Для последних трех образцов в табл. 1 значения  $[\chi/g]$  настолько малы, что не могут быть измерены достаточно надежно для использования их в определении ММ (рис. 2, кривые 6—8). Поэтому их молекулярные массы определены с использованием вискозиметрических данных по уравнению Марка — Куна — Хаувинка с показателем степени  $a=1,0$  [6].

На рис. 3 представлена зависимость приведенной оптической анизотропии  $\Delta n/\Delta t$  от концентрации растворов гомополимеров ПЦГА и ПКЛ,

а соответствующие экстраполированные к нулевой концентрации значения приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  представлены в табл. 1. Из рис. 3 видно, что для семи образцов значения  $\Delta n/\Delta t$  практически совпадают. Это значит, что молекулы ПЦГА находятся в конформации гауссова клубка. И лишь для восьмого образца зависимость  $\Delta n/\Delta t$  идет заметно ниже, указывая на отклонение молекулярной конформации этого образца от гауссовой, что типично для жесткоцепных полимеров.

Для количественной оценки жесткости гомополимеров ПКЛ и ПЦГА используется формула Куна [7], справедливая в гауссовой области молекулярных масс

$$[n]/[\eta] = B \Delta a s, \quad (2)$$

$$\text{где } B = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{n} \text{ — оптический коэффициент; } n \text{ — показатель преломления растворителя; } \Delta a \text{ — оптическая анизотропия мономерного звена; } s \text{ — число мономерных звеньев в сегменте Куна; } k \text{ и } T \text{ имеют обычные значения.}$$

Оптическая анизотропия мономерного звена обоих гомополимеров слагается из анизотропии амидной группы  $\Delta a_{\text{ар}}$  и анизотропии нормального гексана  $\Delta a_{\text{нг}}$  для ПКЛ или анизотропии циклогексанового кольца  $\Delta a_{\text{нг}}$  для ПЦГА. Оптическая анизотропия нормального гексана и циклогексанового кольца известны из эффекта Керра в их газообразной фазе [8]  $\Delta a_{\text{нг}} = 19 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $\Delta a_{\text{нг}} = 9,8 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ , а оптическая анизотропия амидной группы по данным ДЛП [9] равна  $\Delta a_{\text{ар}} = 10 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Таким образом, оптическая анизотропия мономерного звена составляет для ПКЛ  $\Delta a_{\text{пкл}} = 29 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  и для ПЦГА  $\Delta a_{\text{пцга}} = 19,8 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Подставляя в формулу Куна экспериментальную величину приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  и указанные значения  $\Delta a$ , получаем для

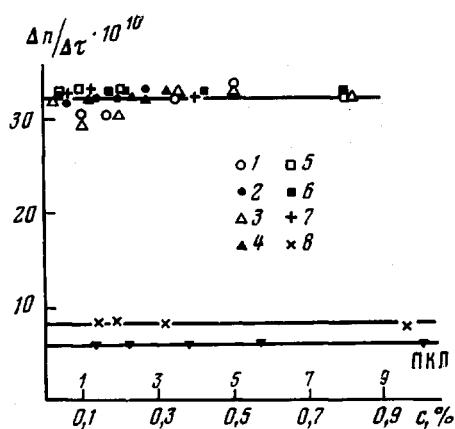


Рис. 3. Зависимость величины  $\Delta n/\Delta t$  от концентрации растворов ПЦГА

Цифры соответствуют номерам образцов в табл. 1; верхний масштаб концентрации соответствует образцу 8

Гидродинамические и динамооптические характеристики образцов гомополимеров ПЦГА и ПКЛ в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  \*

Образец, №	$M \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3/\text{г}$	$[x/g] \cdot 10^5, \text{ с}$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}, \text{ см} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
ПЦГА				
1	1,6	0,90 ± 0,03	0,8 ± 0,1	31 ± 2
2	1,5	0,98 ± 0,03	0,9 ± 0,1	31,5 ± 1,5
3	1,6	1,00 ± 0,02	0,9 ± 0,1	30 ± 1
4	1,5	1,02 ± 0,03	0,9 ± 0,1	32 ± 1
5	1,6	1,00 ± 0,03	0,9 ± 0,1	33 ± 2
6	1,0	0,67 ± 0,02	0,50 ± 0,05	33 ± 1
7	0,6	0,35 ± 0,02	0,20 ± 0,05	32 ± 1
8	0,1	0,070 ± 0,002	0,10 ± 0,05	8,5 ± 0,5
ПКЛ	24,0	1,27 ± 0,03	1,6 ± 0,1	5,1 ± 0,3

\* Образцы ПЦГА 1—5 получены полимеризацией, образцы ПЦГА 6—8 получены поликонденсацией.

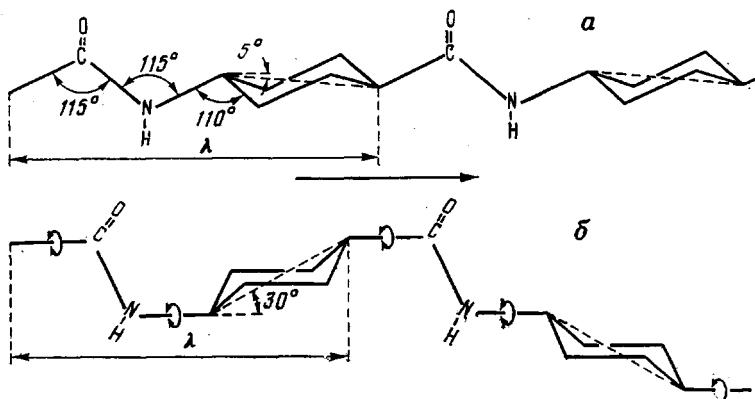


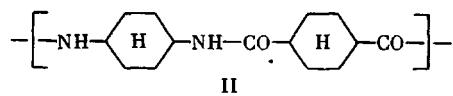
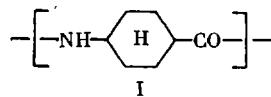
Рис. 4. Конформация молекулярной цепи ПЦГА: а – вытянутая, б – свернутая («коленчатый вал»)

ПКЛ число мономерных звеньев в сегменте Куна  $s_{\text{ПКЛ}}=2,3$ , что соответствует длине сегмента Куна  $A=18 \text{ \AA}$  обычного гибкоцепного полимера. Этот результат находится в хорошем согласии с величиной, полученной методом светорассеяния [10]. Указанное совпадение оправдывает использование двойного лучепреломления в потоке, с учетом анизотропии мономерного звена по эффекту Керра в газах, для количественного определения жесткости полимерной цепи.

Аналогичным образом для ПЦГА получаем жесткость в 10 раз большую  $\bar{s}_{\text{ПЦГА}}=23$ , что соответствует длине сегмента Куна  $A=133 \text{ \AA}$ . Таким образом, ПЦГА является типичным жесткоцепным полимером, хотя длина его сегмента меньше, чем для ароматических полиамидов. Значительная равновесная жесткость ПЦГА обеспечивается конформацией «коленчатого вала» (рис. 4) [11], которая характерна для всех *пара*-ароматических полиамидов и сохраняется также в случае их гидрированных аналогов.

На рис. 5 представлена зависимость приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  от молекулярной массы для образцов ПЦГА. Отсутствие экспериментальных данных в области малых молекулярных масс не позволяет, к сожалению, сопоставить полученные значения  $[n]/[\eta]$  (рис. 5) с полным ходом теоретической кривой  $[n]/[\eta]=f(M)$  [12]. Однако начальный наклон кривой, соответствующий палочкообразной форме молекулы [12]  $\Delta aB/M_0$ , ( $M_0$  – молекулярная масса мономерного звена;  $\Delta a_{\text{ПЦГА}} \approx 20 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ), коррелирует с положением экспериментальной величины  $[n]/[\eta]$  для образца 8.

Обращая внимание на способы получения исследуемых образцов, следует подчеркнуть, что метод полимеризации дает полностью гидрированный аналог поли-*n*-бензамида, в то время как поликонденсацией получается полностью гидрированный аналог терефталамида. Единственным отличием в структуре молекул исследуемых образцов является однородное включение в цепь амидных групп в порядке «голова к хвосту» у первого и чередующееся у второго полимера.



Тот факт, что величина приведенного двойного лучепреломления, а следовательно, и величина равновесной жесткости для высокомолекулярных

образцов ПЦГА практически совпадает, означает, что способ включения амидной группы «голова к хвосту» или «голова к голове» не оказывает существенного влияния на жесткость цепи изученных циклоалифатических полiamидов так же, как это имеет место в случае их *para*-ароматических аналогов [13, 14].

Весьма существенными представляются свойства изученных сополимеров ПЦГА и ПКЛ, поскольку равновесные жесткости сополимеризующихся компонент отличаются на порядок  $s_{\text{ПЦГА}} = 10 s_{\text{ПКЛ}}$ .

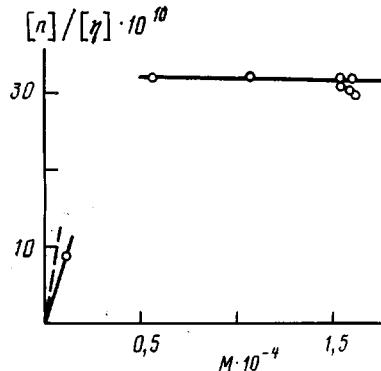


Рис. 5

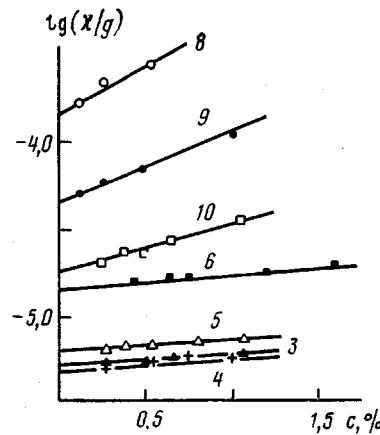


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  от молекулярной массы для образцов ПЦГА. Пунктир — начальный наклон кривой

Рис. 6. Зависимость величин  $(\chi/g)$  от концентрации растворов сополимеров в полулогарифмическом масштабе. Цифры у кривых соответствуют номерам сополимеров в табл. 2

На рис. 6 представлены результаты измерений величин  $(\chi/g)_{c \rightarrow 0}$  в полулогарифмическом масштабе, а экстраполяционные значения характеристических углов ориентации и соответствующих им молекулярных масс, определенных по формуле (1), приведены в табл. 2.

На рис. 7 приведены результаты измерений двойного лучепреломления  $\Delta n$  растворов сополимеров, где  $\Delta n$  представлено в зависимости от эффективного напряжения сдвига  $\Delta \tau$ . Для каждого сополимера эксперименталь-

Таблица 2

Гидродинамические и динамооптические характеристики сополимеров ПЦГА и ПКЛ в 96%-ной  $H_2SO_4$

Образец №	Состав сополимера ПЦГА : ПКЛ	$M \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, c \cdot m^3/g$	$[\chi/g] \cdot 10^5, c$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}, c \cdot m \cdot c^2 \cdot g^{-1}$	$\frac{\Delta a_{12}}{\Delta a_1 x + \Delta a_2(1-x)}$	$\frac{s_{12}}{B \cdot \Delta a_{12}} = \frac{([n]/[\eta])_{c \rightarrow 0}}{B \cdot \Delta a_{12}}$
1	100 : 0	1,6	$1,00 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,1$	$32 \pm 1$	19,8	23
2	97 : 3	1,2	$0,63 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,05$	$19,0 \pm 0,5$	20,1	12,5
3	97 : 3	1,1	$0,81 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,05$	$20,0 \pm 0,5$	20,1	13,1
4	95 : 5	1,2	$0,76 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,05$	$17,5 \pm 0,5$	20,3	11,4
5	93 : 7	1,2	$0,94 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,1$	$16,0 \pm 0,5$	20,4	10,3
6	90 : 10	2,6	$1,12 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,1$	$12,3 \pm 0,5$	20,7	7,9
7	80 : 20	1,5	$0,84 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,1$	$11,0 \pm 0,5$	21,6	6,7
8	50 : 50	7,0	$3,8 \pm 0,1$	$14 \pm 1$	$7,5 \pm 0,3$	24,4	4,0
9	50 : 50	4,0	$2,3 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,5$	$7,5 \pm 0,3$	24,4	4,0
10	50 : 50	2,6	$1,42 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,3$	24,4	4,0
11	0 : 100	2,4	$1,27 \pm 0,05$	$1,6 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,1$	29	2,3

ные точки для всех концентраций ложатся на одну прямую, проходящую через начало координат в соответствии с известной для полимерных растворов закономерностью, согласно которой приведенная анизотропия не зависит от концентрации. Из рисунка видно, что значения  $\Delta n/\Delta t$ , определяемые наклонами прямых, резко зависят от состава сополимера, убывая при увеличении доли более гибкого гомополимера ПКЛ.

Для определения жесткости сополимеров используются экспериментальные значения приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  (табл. 2), а анизотропия мономерного звена  $\Delta a_{12}$  вычисляется по аддитивной схеме по формуле (3)

$$\Delta a_{12} = \Delta a_1 x + \Delta a_2 (1-x), \quad (3)$$

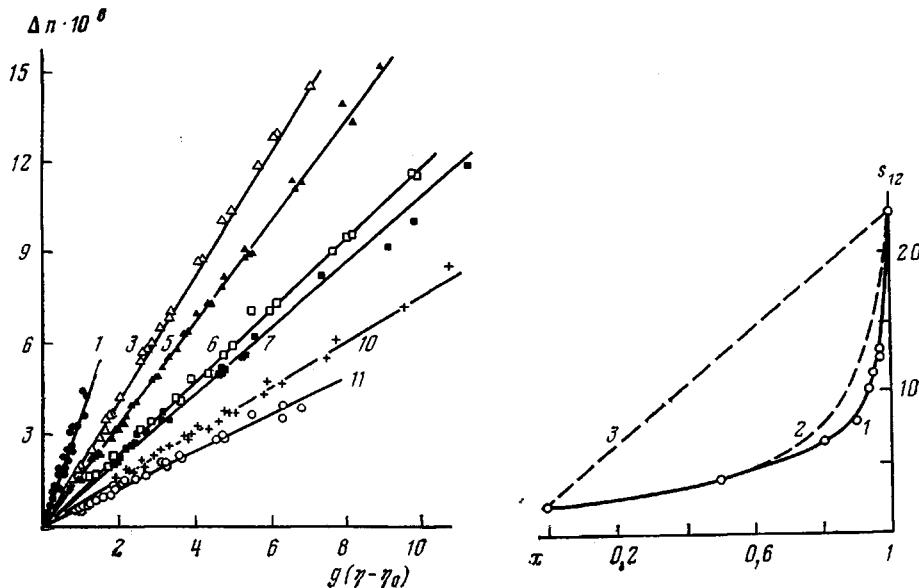


Рис. 7

Рис. 8

Рис. 7. Зависимость величины двойного лучепреломления  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $\Delta t$  для сополимеров ПЦГА с ПКЛ. Цифры у кривых соответствуют номерам сополимеров в табл. 2

Рис. 8. Зависимость параметра жесткости сополимеров от мольной доли ПЦГА  $x$ : 1 – экспериментальные данные; 2, 3 – теоретические кривые, соответствующие формулам (4) и (5) соответственно

где  $x$  – мольная доля ПЦГА, индекс 1 относится к ПЦГА, 2 – к ПКЛ. Полученные значения анизотропии мономерного звена  $\Delta a_{12}$  и жесткости сополимеров  $s_{12}$  приведены в табл. 2. Кроме того, величины  $s_{12}$  представлены в виде точек на кривой 1 рис. 8 в зависимости от мольной доли ПЦГА. Из рис. 8 видно, что замена малой доли циклогексановых участков цепи на полиметиленовые приводит к резкому уменьшению равновесной жесткости сополимера  $s_{12}$ .

Поскольку жесткости гомополимеров и их содержание в каждом сополимере известны, то величину жесткости сополимера  $s_{12}$  можно вычислить по формулам, предполагающим аддитивность гибкостей цепи сополимера

$$\frac{1}{s_{12}} = \frac{1}{s_1} x + \frac{1}{s_2} (1-x) \quad (4)$$

или аддитивность жесткостей

$$s_{12} = s_1 x + s_2 (1-x) \quad (5)$$

Полученные таким образом значения  $s_{12}$  представлены пунктирными линиями соответственно 2 и 3. Из графиков видно, что гипотеза об аддитивности гибкостей, т. е. кривая 2, значительно лучше удовлетворяет экспериментальным данным. Это обстоятельство имеет важное значение, поскольку показывает, что равновесная жесткость молекулярной цепи может быть значительно снижена ничтожными добавками более гибкого компонента.

Авторы благодарят К. С. Поживилко за измерение углов ориентации для одного образца ПЦГА.

Институт физики при Ленинградском государственном университете  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
17 IV 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Н. В. Погодина, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Н. В. Лукашева, Докл. АН СССР, 237, 118, 1977.
2. О. П. Рокачевская, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 7, 1092, 1965.
3. В. Д. Калмыкова, М. Н. Богданов, Н. П. Окромчедлидзе, И. В. Жмаева, В. Я. Ефремов, Высокомолек. соед., 8, 1586, 1966.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
5. C. E. Chaffey, J. chim. phys., 10, 1379, 1966.
6. В. Н. Цветков, В. Б. Новаковский, Н. А. Михайлова, А. В. Волохина, А. Б. Раскина, Высокомолек. соед., A22, 133, 1980; A22, 1028, 1980.
7. W. Kuhn, F. Grun, Kolloid-Z., 101, 243, 1942; Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.
8. H. A. Stuart, Die Physic der Hochpolymeren, b. I, Berlin, 1952, 442.
9. И. Н. Штеникова, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1973.
10. P. R. Saunders, J. Polymer Sci., A-2, 3755, 1964.
11. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 2171, 1977.
12. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A20, 2066, 1978.
13. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Э. И. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 1126, 1975.
14. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Докл. АН СССР, 231, 1373, 1976.

---

#### OPTICAL ANISOTROPY AND RIGIDITY OF MOLECULES OF POLYCYCLOHEXANAMIDE, POLYCAPROLACTAME AND OF THEIR COPOLYMERS

Pogodina N. V., Starchenko L. V., Tsvetkov V. N., Kudryavtsev G. I.,  
Volokhina A. V., Lukasheva N. V., Kalmykova V. D.

#### Summary

Flow birefringence has been investigated for sulfuric acid solutions of a number of specimens of polycyclohexanamide, polycaprolactame and their copolymers. Analysis of the flow birefringence experimental data with the use of the Kuhn's relationship resulted in the values of the statistical segment length:  $A=133 \text{ \AA}$  and  $A=18 \text{ \AA}$  for polycyclohexanamide and polycaprolactame, respectively. The high equilibrium rigidity of polycyclohexanamide chain was explained by the «crankshaft» conformation which is characteristic for all the para-aromatic and para-cycloaliphatic polyamides. The shape of the plot of copolymer rigidity against composition is in accordance with the mechanism of an additivity for flexibility of copolymerizable components.

---