

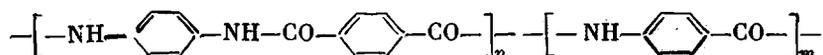
УДК 541.64:535.557

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ И ЖЕСТКОСТЬ
МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИАМИДОВ
пара-СТРУКТУРЫ

*Погодина Н. В., Старченко Л. В., Поживилко К. С.,
Калмыкова В. Д., Куличихина Т. А., Волохина А. В.,
Кудрявцев Г. И., Цветков В. И.*

Исследовано двойное лучепреломление в потоке и характеристические вязкости в сернокислотных растворах ряда образцов сополиамидов, содержащих звенья поли-*n*-фенилентерефталамида и поли-*n*-бензамида. По экспериментальной зависимости приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ от длины цепи с применением теории Цветкова двойного лучепреломления в потоке для кинетически жестких червеобразных цепей определена длина сегмента Куна $A = (520 \pm 60) \cdot 10^{-7}$ м и оптическая анизотропия мономерного звена $\Delta a = 80 \cdot 10^{-31}$ м³ исследованных сополимеров. Полученная величина A разумно соответствует теоретическому значению для структурной модели со слабой заторможенностью вращения.

В работах [1, 2] была показана эффективность динамооптического метода для получения конформационных характеристик ароматических полиамидов, поли-*n*-бензамида (ПШБА) и поли-*n*-фенилентерефталамида (ППФТФА), используемых для создания сверхвысокомодульных волокон. В настоящей работе методами двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) и вискозиметрии исследуются 14 образцов сополимеров на основе указанных ароматических полиамидов типа



с мольным соотношением звеньев в полимерной цепи $n : m = 20$.

Сополимеры 4–14 (таблица) были синтезированы по методу низкотемпературной поликонденсации [3] в растворе в диметилацетамиде с хлористым литием. Образцы 1–3 получены термической деструкцией сернокислотных растворов исходных образцов.

Измерения ДЛП были выполнены на установках с визуальной [4] и фотоэлектрической [4, 5] регистрациями эффекта в тефлоновых динамооптиках с внутренним ротором; высота роторов по ходу светового луча $5,5 \cdot 10^{-2}$ м и $2 \cdot 10^{-2}$ м, величина зазоров $0,5 \cdot 10^{-3}$ м и $0,2 \cdot 10^{-3}$ м соответственно. Растворителем служила 96%-ная серная кислота с плотностью $\rho = 1,834 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, вязкостью $\eta_0 = 0,22 \cdot 10^{-1}$ кг/с·м и показателем преломления $n = 1,43$ при 21°. Вискозиметрические данные получены с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда со временем течения растворителя (H₂SO₄) 67 с. Результаты вискозиметрических исследований представлены на рис. 1, а значения характеристических вязкостей $[\eta]$ для всех образцов приведены в таблице.

В растворах всех сополимеров обнаружено большое, положительное по знаку избыточное двойное лучепреломление в потоке Δn , пропорциональное градиенту скорости потока g и концентрации c во всей области ис-

пользованных значений g и c . Концентрационные зависимости величин $\Delta n/gc\eta_0$ для всех образцов представлены на рис. 2, а соответствующие характеристические значения двойного лучепреломления $[n] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \Delta n/gc\eta_0$

приведены в таблице. Там же содержатся величины приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$, характеризующие оптическую анизотропию молекул сополимеров. Значения $[n]/[\eta]$ возрастают в 3,3 раза при 40-кратном увеличении характеристической вязкости $[\eta]$ их растворов.

Гидродинамические и оптические характеристики молекул сополимеров n -ароматических амидов в H_2SO_4

Сополимер, №	$[\eta] \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$	$[n] \cdot 10^{10}, \text{кг}^{-2} \cdot \text{м}^4 \cdot \text{с}^2$	$[n]/[\eta] \cdot 10^9, \text{кг}^{-1} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^2$	$[\chi/g] \cdot 10^5, \text{с}$
1	0,21±0,02	18,7±0,7	91±3	0,08±0,03
2	0,30±0,03	36±1	119±5	0,15±0,02
3	0,55±0,02	88±5	155±10	0,25±0,03
4	0,61±0,01	100±5	165±10	0,22±0,03
5	0,76±0,02	160±10	210±15	0,4±0,1
6	1,25±0,05	310±30	240±20	0,8±0,2
7	2,30±0,05	590±30	250±20	2,0±0,2
8	2,35±0,05	600±30	250±20	2,1±0,2
9	4,0±0,2	1120±50	280±15	5,0±0,3
10	4,2±0,2	1150±50	275±15	5,2±0,1
11	5,0±0,2	1400±50	280±15	8,0±0,5
12	6,5±0,3	1850±50	280±15	14,0±0,5
13	7,0±0,2	2050±50	290±15	17,0±0,5
14	8,3±0,3	2520±50	300±15	24±4

Измерения углов ориентации α в явлении ДЛП проводились для образцов 5–14 визуальным методом (рис. 3), а для низкомолекулярных образцов 1–4 – фотоэлектрическим методом (рис. 4).

Рис. 5 иллюстрирует измерение угла ориентации α фотоэлектрическим и визуальными методами в одном и том же полимерном растворе. Использование фотоэлектрической регистрации позволяет получать объективные значения углов ориентации α (измеряемые абсолютные значения $45^\circ - \alpha$ достигают $15'$ на рис. 4, 5) при меньших значениях величин двойного лучепреломления Δn . Это дает возможность проводить измерения α в области меньших градиентов скорости g и концентраций растворов c и надежно определять экстраполяционные значения характеристического угла ориентации $[\chi/g] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \left(\frac{\pi}{4} - \alpha \right) / g$. Концентрационная зависимость (χ/g)

для всех исследованных образцов представлена на рис. 6, а характеристические значения углов ориентации $[\chi/g] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} (\chi/g)$ приведены в таблице.

С использованием экспериментальных значений $[\eta]$ и $[\chi/g]$ получены экспериментальные значения коэффициента G

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

Необходимые для этой цели величины молекулярных масс M определены для исследованных образцов методом диффузии и вискозиметрии, а также рассчитаны по характеристическим вязкостям с использованием

данных работ [6–8] для гомополимеров ППФТФА и ППБА. Полученные таким образом коэффициенты G в зависимости от M представлены на рис. 7, из которого видно, что экспериментальные величины G , определяясь в значительной степени выбором молекулярных масс [6–8], либо соответствуют [7] теоретическому значению G для кинетически жестких протекаемых клубков ($G=0,67$ [9] прямая линия на рис. 7), либо превышают его на 12 [8], 30 [6] и даже 100%. Кроме того, значения коэффициентов G возрастают с уменьшением M . Это может быть объяснено молекулярно-весовой полидисперсностью образцов, роль которой при измере-

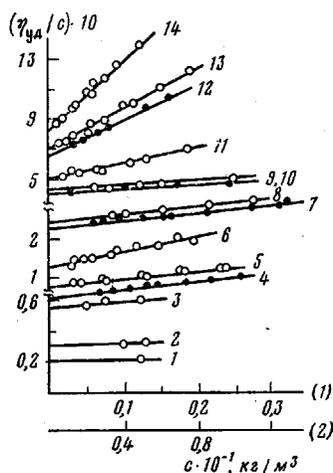


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость величины $\eta_{уд}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ (η и η_0 — вязкость раствора и растворителя соответственно) от концентрации c для образцов сополимеров в серной кислоте. По оси абсцисс масштаб (1) для образцов 1–6, масштаб (2) для образцов 7–14. Здесь и на рис. 2, 3, 6 цифры у прямых соответствуют номерам образцов в таблице

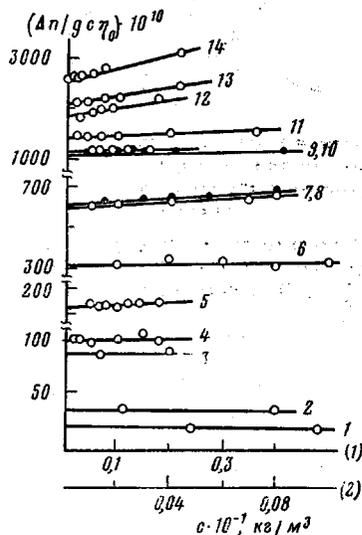


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины $\Delta n/gc\eta_0$ от концентрации c для образцов сополимеров в серной кислоте. По оси абсцисс масштаб (1) для образцов 1–5, масштаб (2) для образцов 6–14

нии углов ориентации, вероятно, должна возрастать с уменьшением характеристических углов $[\chi/g]$ [10]. Тот факт, что экспериментальное значение G для исследованного полиамида не остается постоянным в ряду молекулярных масс и возрастает в низкомолекулярной области, вызывает затруднения при определении молекулярных масс полимера M по уравнению (1) с постоянным значением G . Поэтому при обсуждении зависимости ДЛП от молекулярной массы последнюю определяли по данным светорассеяния [6, 7], диффузии и вискозиметрии [8].

На рис. 8 точками представлены экспериментальные значения относительной величины приведенного двойного лучепреломления $\Delta = ([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ в зависимости от приведенной длины цепи $x = 2M/M_0S$. Здесь M_0 — молекулярная масса мономерного звена, S — число мономерных звеньев в сегменте Куна. Используемые для этой цели значения M вычислены по диффузии и вязкости и по данным работ [6–8]. Сплошной кривой на рис. 8 представлена зависимость Δ от x по теории Цветкова [11] для кинетически жестких червеобразных цепей с предельным значением асимметрии формы $P_\infty = 2,5$. Согласно этой теории, величина $[n]/[\eta]$ в зависимости от приведенной длины цепи x выражается приведенными ниже со-

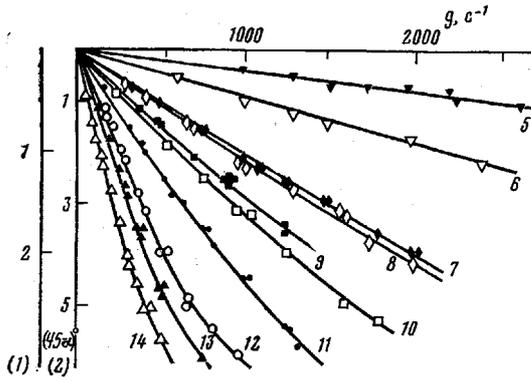


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость угла ориентации α от градиента скорости потока g для серно-кислотных растворов образцов 5–14 при минимальных использованных концентрациях. Данные получены визуальным методом. По оси ординат масштаб (1) для образцов 5–8, масштаб (2) для образцов 9–14

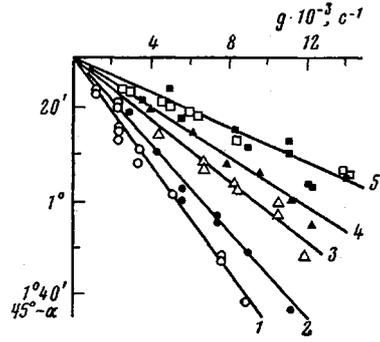


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость α от g для растворов образцов 1–3. Данные получены фотоэлектрическим методом. Растворы сополимера 3 при концентрациях $c=1,96$ и $0,64$ кг/м³ (1, 2); сополимера 2 при $c=3,98$ и $1,13$ кг/м³ (3, 4); сополимера 1 при $c=4,84$ и $2,47$ кг/м³ (5)

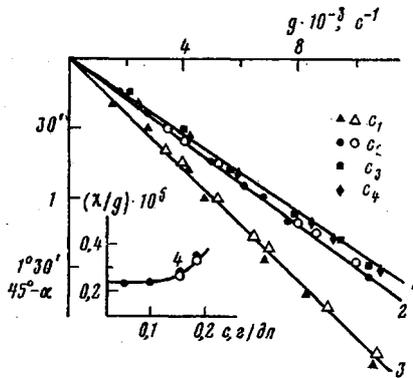


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость угла ориентации $\alpha=45^\circ-\chi$ (1–3) от градиента скорости g и зависимости $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ (4) от концентрации c для сополимера 4. Белые символы соответствуют визуальной регистрации, черные – фотоэлектрической регистрации при концентрациях раствора $c_1=1,86$; $c_2=1,54$; $c_3=1,01$; $c_4=0,558$ кг/м³

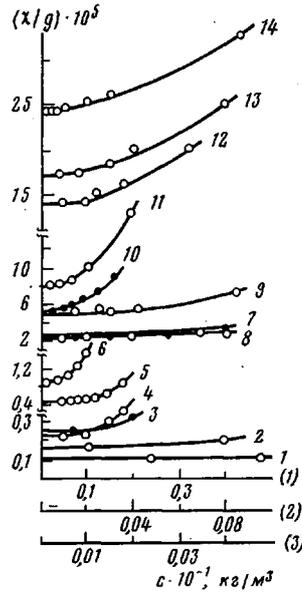


Рис. 6

Рис. 6. Зависимости начальных наклонов $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ угла ориентации от концентрации c для растворов всех сополимеров в H_2SO_4 . По оси абсцисс масштаб (1) для образцов 1–6, масштаб (2) для образцов 7–11, масштаб (3) для образцов 11–14

ОТНОШЕНИЯМИ.

$$[n]/[\eta] = 3/5 ([n]/[\eta])_{\infty} f(x) \langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2 \quad (2)$$

$$([n]/[\eta])_{\infty} = 0,57 B \beta A = 0,57 B \Delta a S \quad (3)$$

$$f(x) = [1 - (1 - e^{-x})/x] / \{1 - (4/5)x [1 - (1 - e^{-x})/x]\}, \quad (4)$$

где $([\eta]/[\eta])_\infty$ — предельное значение, которого соотношение $[\eta]/[\eta]$ достигает в гауссовой области; β и Δa — оптическая анизотропия единицы длины и мономерного звена цепи соответственно; A — длина сегмента Куна; $B = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2+2)^2}{n}$ — оптический коэффициент (k , T , n имеют

обычные значения); $\langle h^2 \rangle$ и $\langle h^4 \rangle$ — второй и четвертый моменты распределения ансамбля червеобразных цепей по расстояниям h между концами цепи.

Существенно отметить, что на точность количественного определения равновесной жесткости A образцов по ходу экспериментальной зависимо-

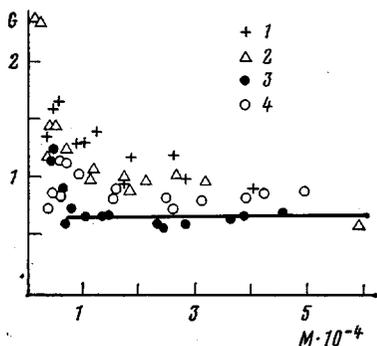


Рис. 7

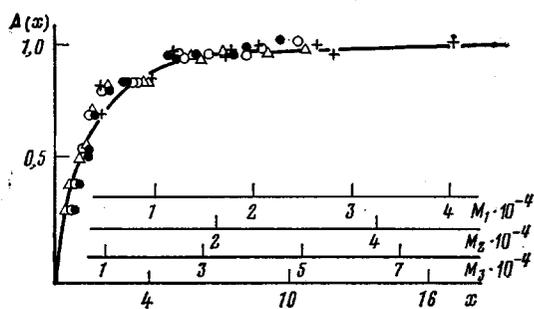


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость экспериментальных значений коэффициента G от молекулярной массы для исследованных сополимеров в H_2SO_4 . Здесь и на рис. 8 цифры 1–4 соответствуют точкам, полученным с использованием молекулярных масс, вычисленных по диффузии и вязкости по работам [6–8] соответственно

Рис. 8. Зависимость относительной величины $\Delta = \frac{([\eta]/[\eta])}{([\eta]/[\eta])_\infty}$ от параметра x

для исследованных сополимеров. Экспериментальные данные представлены точками, обозначения которых указаны на рис. 7. Сплошная кривая — теоретическая зависимость [11], вычисленная по формулам (2)–(4). Масштаб M_1 по данным диффузии и вязкости, M_2 по данным работы [6], M_3 по данным работ [7, 8]

сти $\Delta = f(x)$ (рис. 8) оказывает влияние их полидисперсность по молекулярным массам, поэтому выбор используемых при этом молекулярных масс имеет решающее значение. Экспериментальные данные удовлетворяют ходу теоретической кривой рис. 8 при различной длине сегмента Куна A и оптической анизотропии мономерного звена Δa молекул сополимеров $A = 260 \cdot 10^{-10}$ м; $\Delta a = 160 \cdot 10^{-31}$ м³; $A = 330 \cdot 10^{-10}$ м, $\Delta a = 130 \cdot 10^{-31}$ м³ [6]; $A = 520 \cdot 10^{-10}$ м, $\Delta a = 80 \cdot 10^{-31}$ м³ [7, 8] в зависимости от выбора используемых молекулярных масс [6–8]. Все полученные значения Δa , кроме последнего (даже с учетом возможного влияния эффекта микроформы [10]), представляются завышенными.

Выбрать разумное значение равновесной жесткости из полученного двукратного интервала $A = (260–520) \cdot 10^{-10}$ м помогает простой расчет теоретически возможной длины сегмента Куна $A = \lambda S$ или числа мономерных звеньев S , содержащихся в нем. Гибкость $1/S_{\text{теор}}$ цепи n -ароматического полиамида с *транс*-положением амидной группы обуславливается двумя механизмами: термическими деформациями валентных углов в цепи, а также неравенством равновесных значений γ - и δ -валентных углов при атомах С и N амидной группы соответственно. Первый из указанных механизмов соответствует жесткости $S_1 = 500$ [12]. Второй, вызывающий

искривление цепи, приводит к жесткости S_2 [12–14].

$$S_2 = \sigma^2 \frac{(1 + \cos \Delta\theta)}{(1 - \cos \Delta\theta)} \frac{1}{\cos^2(\Delta\theta/2)} \quad (5)$$

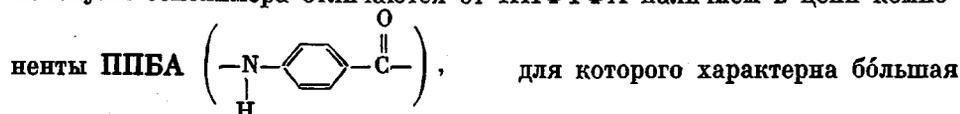
где $\Delta\theta = \delta - \gamma$; σ — фактор заторможенности вращения. По правилу аддитивности гибкостей [12, 13] получаем теоретически допустимое значение гибкости $1/S_{\text{теор}}$ в цепи регулярного n -ароматического полиамида

$$1/S_{\text{теор}} = 1/S_1 + 1/S_2 \quad (6)$$

Значение $S_{\text{теор}}$, согласно уравнениям (5) и (6), зависит от принятых $\Delta\theta$ и σ . Известные из литературных данных [12, 13, 15, 16] величины $\Delta\theta$ лежат в пределах 9–12°. Подстановка в уравнения (5) и (6) максимального из указанных углов $\Delta\theta = 12^\circ$ приводит при $S_1 = 500$ и $\sigma = 1$ к теоретическому значению жесткости $S_{\text{теор}} = 76$, что соответствует длине сегмента Куна $A = 490 \cdot 10^{-10}$ м. Таким образом, экспериментальные данные по равновесной жесткости молекул исследуемых сополимеров $A = (520 \pm 60) \cdot 10^{-10}$ м, полученные с использованием молекулярных масс [7, 8], разумно соответствуют теоретическому значению $A = 490 \cdot 10^{-10}$ м и коррелируют с молекулярной моделью, предполагающей слабую заторможенность цепи $\sigma = 1,03$.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что равновесная жесткость молекул исследованных сополимеров по порядку величины близка к жесткости молекул гомополимера ППФТФА. В то же время измерения ППФТФА, проведенные в идентичных экспериментальных условиях, дают для этого полимера предельное значение $([\eta]/[\eta])_\infty = 380 \cdot 10^{-9} \text{ кг}^{-1} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^2$, тогда как для исследованных сополимеров $([\eta]/[\eta])_\infty = 300 \cdot 10^{-9} \text{ кг}^{-1} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^2$. Из этого следует, что равновесная жесткость цепи или анизотропия мономерного звена сополимеров на 25% меньше, чем для ППФТФА.

Этот результат может показаться несколько неожиданным, поскольку молекулы сополимера отличаются от ППФТФА наличием в цепи компо-



равновесная жесткость [1]. Однако учитывая правило аддитивности гибкостей (6), нетрудно видеть, что наличие фенильных циклов типа ППБА (число которых составляет лишь 2,5% от числа циклов типа ППФТФА) не может сколько-нибудь заметным образом увеличить жесткость цепи.

Существеннее принять во внимание другое обстоятельство: молекулярная цепь сополимера отличается от цепей гомополимеров большей разноразмерностью [17] и, следовательно, имеет менее регулярную и однородную структуру. Последнее обстоятельство может оказать существенное влияние как на оптическую анизотропию, так и на жесткость полимерной цепи, приводя к уменьшению как первой, так и (в особенности) второй.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Штенникова И. Н., Пекер Т. В., Захарова Э. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Динамическое двойное лучепреломление и жесткость молекул поли- n -бензамида в растворах. — Докл. АН СССР, 1975, т. 224 № 5, с. 1126.
2. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Пекер Т. В., Кудрявцев Г. И., Волохина А. В., Калмыкова В. Д. Динамическое двойное лучепреломление и конформация молекул поли- n -фенилен-терефталамида в растворах. — Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 6, с. 1373.
3. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970, с. 113.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

5. *Пеньков С. Н., Степаненко В. З.* Фотоэлектрическая компенсация при измерении двойного лучепреломления в потоке.— *Оптика и спектроскопия*, 1963, т. 14, № 4, с. 156.
6. *Arpin M., Strazielle C.* Characterization and conformation of aromatic polyamides: poly-(1,4-phenyleneterephthalamide) and poly-(*p*-benzamide) in sulphuric acid.— *Polymer*, 1977, v. 18, p. 591.
7. *Schaejgen J. B., Foldi V. S., Logullo F. M., Goöd V. H., Goulrich L. W., Killian F. L.* Viscosity-molecular weight relation-ships in stiff-chain aromatic polyamides.— *Polymer Preprints*, 1976, v. 17, № 1, p. 69.
8. *Лавренко П. Н., Окагова О. В.* Диффузия поли-*p*-фенилентерефталамида в концентрированной серной кислоте.— *Высокомолек. соед. А*, т. 21, № 1, с. 372.
9. *Chaffey Ch.* Orientation d'une macromolecule en chaine de très grande viscosité interne dans un champ de vitesses.— *J. Chem. Phys.*, 1966, В. 63, p. 1379.
10. *Цветков В. Н., Михайлова Н. А., Новаковский В. Б., Волохина А. В., Раскина А. Б.* Динамическое двойное лучепреломление и жесткость молекул поли-*p*-фениленоксадиазола в растворах.— *Высокомолек. соед. А*, 1980, т. 22, № 5, 1028.
11. *Цветков В. Н.* К теории двойного лучепреломления в потоке в растворах жесткоцепных полимеров.— *Высокомолек. соед. А*, 1978, т. 20, № 9, с. 2066.
12. *Цветков В. Н.* О конформации молекул ароматических полиамидов в растворах.— *Высокомолек. соед. А*, 1976, т. 18, № 7, с. 1621.
13. *Цветков В. Н.* Структура мономерного звена и гибкость молекул жесткоцепных полимеров.— *Высокомолек. соед. А*, 1977, т. 19, № 10, с. 2171.
14. *Venoit H.* Unperturbed dimensions of some chain molecules.— *J. Polymer Sci.*, 1948, v. 3, p. 376.
15. *Schmueli U., Traub W., Rosenheck K.* Structure of poly-(*N*-butylisocyanate).— *J. Polymer Sci. A-2* 1969, v. 7, № 3, p. 515.
16. *Morgan W.* Synthesis and properties of aromatic and extended chain polyamides.— *Macromolecules*, 1977, v. 10, № 6, p. 1381.
17. *Коршак В. В.* Разнозвенность полимеров в связи с механизмом реакций их образования.— *Высокомолек. соед. А*, 1977, т. 19, № 6, с. 1178.

Научно-исследовательский институт
физики Ленинградского государственного
университета им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
30.IV.1980

FLOW BIREFRINGENCE AND RIGIDITY OF COPOLYAMIDES MOLECULES OF *para*-STRUCTURE

*Pogodina N. V., Startchenko L. V., Pozhivilko K. S.,
Kalmykova V. D., Kulitchikhina T. A., Volokhina A. V.,
Kudryavtsev G. I., Tsvetkov V. N.*

Summary

The flow birefringence and intrinsic viscosity in sulfuric acid of some samples of copolyamides containing poly-*p*-phenylene terephthalamide and poly-*p*-benzamide units have been studied. The length of Kuhn segment $A=(520\pm 60)\cdot 10^{-10}$ m and optical anisotropy of a monomer unit $\Delta\alpha=80\cdot 10^{-34}$ m³ for these polymers were found from the experimental dependence of reduced birefringence $[n]/[\eta]$ on the chain length using the Tsvetkov theory of flow birefringence for kinetically rigid worm-like chains. The obtained A value is in agreement with theoretical A value for the structural model with slightly hindered internal rotation.