

УДК 541.64:539.199:535.557

**ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ И РАВНОВЕСНАЯ
ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ СОПОЛИМЕРОВ
пара-И *мета*-АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ**

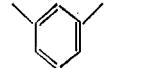
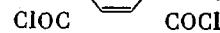
***Цветков В. П., Погодина Н. В., Старченко Л. В.,
Маличенко Б. Ф., Цыпина О. Н., Еуличихина Т. А.***

Исследовано двойное лучепреломление в потоке сернокислотных растворов поли-*n*-фенилентерефталамида, поли-*m*-фениленизофталамида и их тринацати сополимеров, различающихся мольным содержанием сополимеризуемых компонентов. По экспериментальным значениям оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ определено число мономерных звеньев в сегменте Куна *S* для всех образцов. Рассмотрены молекулярные модели гомополимеров и сополимеров. На основе предложенных моделей получена формула зависимости параметра гибкости цепи $1/S$ от состава сополимера *Z*. Хорошая корреляция экспериментальной зависимости $1/S$ от *Z* с теоретической является подтверждением аддитивности структурного и деформационного механизмов гибкости в полимерных цепях.

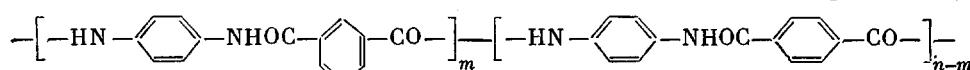
Характерным свойством ароматических полииамидов является весьма резкое различие в равновесной жесткости их молекул в зависимости от типа (*пара*- или *мета*-) включения фенильных циклов в молекулярную цепь [1].

Можно ожидать, что в сополимерах *пара*- и *мета*-ароматических полииамидов жесткость молекулярной цепи будет иметь промежуточную величину, зависящую от мольного содержания сополимеризуемых компонентов. Количественному изучению этой зависимости посвящена настоящая работа, в которой двойное лучепреломление в потоке используется как основной метод характеристики конформационных свойств молекул изучаемых сополимеров.

Исследовали сополимеры двух типов: А и Б. Тип А получали низкотемпературной поликонденсацией [2] смеси, состоящей из *n*-фенилендиамина $H_2N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ (*n* мольных частей), дихлорангидрида изофталевой кислоты

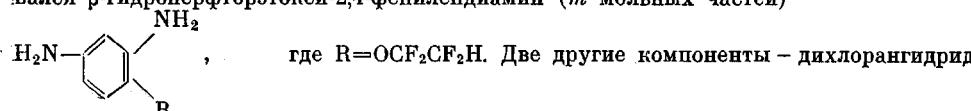


(*m* мольных частей) и дихлорангидрида терефталевой кислоты $\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$ (*n-m* мольных частей). Таким образом были синтезированы сополимеры типа



с различным *m*, меняющимся в пределах от *m=0* (поли-*n*-фенилентерефталамид) (ПФТФА) до *m=n* (поли-*n*-фениленизофталамид).

Тип Б синтезировали также методом низкотемпературной поликонденсации [3]. Однако в этом случае введение в цепь ароматических циклов в *мета*-положении осуществляли добавлением диаминной компоненты, в качестве которой использовалася β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамин (*m* мольных частей)



терефталевой кислоты и *n*-фенилендиамин вводили в смесь в количествах *n* и *n-m* мольных частей соответственно. Таким образом была получена серия смешанных полiamидов со структурой $-\left[-OC-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\right]_m-\left[-OC-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\right]_{n-m}$, где *m* меняется от *m=0* до *m=n*.

В обеих структурах А и Б на каждые *m* ароматических циклов в *мета*-положении цепь содержит $2n-m$ циклов в *пара*-положении, а отношение *Z* числа ароматических циклов в *мета*-положении к общему числу их в цепи, очевидно, определяется соотношением

$$Z=m/2n \quad (1)$$

Значения *Z* для всех исследованных сополимеров приведены в табл. 1, где звездочкой отмечены образцы типа А. Кроме того, исследовали гомополимер полии-*m*-фениленизофтальамида (ПФИФА, *Z=1*, табл. 1, образец 15).

Таблица I
Гидродинамические и динамооптические характеристики и параметр равновесной жесткости *S* сополимеров ПФТФА и ПФИФА

Образец, №	<i>Z</i>	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$, $\text{см} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$\left[\frac{\chi}{g} \right] \cdot 10^5$, с	$M \cdot 10^{-4}$	<i>S</i>
1 *	0	8,50	380	28,0	6,0	115
2	0,05	2,05	212	1,9	1,6	64
3	0,10	1,56	186	1,0	1,1	57
4 *	0,12	2,00	150	2,2	1,9	46
5	0,15	1,31	152	0,9	1,2	46
6	0,20	0,79	117	0,6	1,3	36
7 *	0,25	1,94	108	2,1	1,9	33
8	0,25	0,85	105	0,6	1,3	32
9	0,30	0,91	81	0,6	1,1	25
10	0,35	1,03	61	0,6	1,0	19
11 *	0,37	1,83	61	2,0	1,9	19
12	0,40	0,68	52	0,5	1,3	16
13	0,45	0,73	47	0,4	0,9	14
14 *	0,50	1,60	45	—	—	14
15 *	1,00	0,83	26	0,8	1,7	8

* Образец типа А.

Измерения двойного лучепреломления в потоке выполняли на установке с визуальной регистрацией эффекта в тefлоновом динамооптиметре с внутренним ротором; высота ротора по ходу светового луча 5,5 см, величина зазора 0,5 мм. Растворителем служили 96%-ная серная кислота. Результаты вискозиметрических исследований представлены на рис. 1, а значения характеристических вязкостей $[\eta]$ для всех образцов приведены в табл. 1.

Величина двойного лучепреломления в потоке Δn в растворах гомополимеров ПФТФА и ПФИФА, а также в растворах их сополимеров положительна по знаку и пропорциональна градиенту скорости *g*, что иллюстрирует рис. 2. По наклонам прямых рис. 2 определяли величины оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta \tau = \Delta n/g(\eta - \eta_0)$ (η_0 и η — соответственно вязкости растворителя и раствора при данной концентрации *C*). На рис. 3 представлена зависимость оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta \tau$ от концентрации растворов для всех образцов, а соответствующие экстраполированные к нулевой концентрации значения $\Delta n/\Delta \tau$ приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что величины $\Delta n/\Delta \tau$ резко зависят от состава сополимера и у гомополимеров ПФТФА и ПФИФА различаются в 15 раз.

Результаты измерений углов ориентации α оптической оси растворов относительно направления потока в зависимости от *g* представлены для

гомополимеров и некоторых сополимеров на рис. 4. По начальным наклонам кривых рис. 4 определяли величины $\chi/g = (\pi/4 - \alpha)/g$. Концентрационная зависимость χ/g для исследованных образцов представлена на рис. 5, а характеристические значения углов ориентации $[\chi/g] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\chi/g)$ приведены в табл. 1.

По полученным значениям характеристических вязкостей $[\eta]$ и характеристических углов ориентации $[\chi/g]$ можно оценить молекулярные массы M исследованных полимеров, используя соотношение

$$[\chi/g] = GM[\eta]\eta_0/RT \quad (2)$$

Коэффициент G в уравнении (2) для многих ароматических полимеров может быть принят равным 0,7 [4, 5], что близко к значениям, предсказываемым теорией для жестких цепных молекул [6]. Определенные

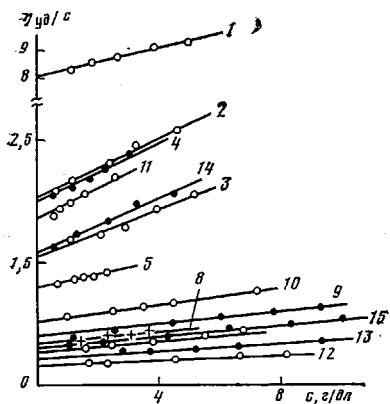


Рис. 1

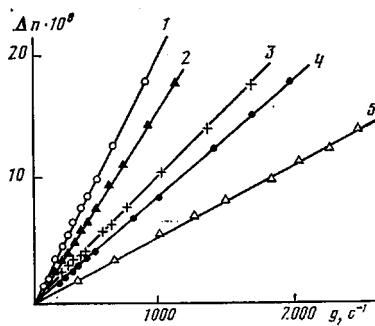


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины $\eta_{уд}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ (η и η_0 — вязкость раствора и растворителя соответственно) от концентрации для образцов сополимеров в серной кислоте. Здесь и на рис. 3 и 5 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

Рис. 2. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости потока g для сернокислотных растворов сополимера 10 при их концентрации 0,12 (1); 0,094 (2); 0,061 (3); 0,052 (4) и 0,036 г/дл (5)

таким образом значения M приведены в табл. 1. Для всех образцов они значительно превосходят значения $1 \cdot 10^4$ и, следовательно, относятся к области M , в которой динамооптические свойства ароматических полимеров близки к свойствам гауссовых клубков. Это значит, что величина отношения $\Delta n/\Delta\tau$ для всех исследованных образцов практически не зависит от молекулярной массы и определяется оптической анизотропией мономерного звена Δa и равновесной жесткостью полимерной цепи согласно выражению

$$\Delta n/\Delta\tau = B \cdot \Delta a S = B \beta A \quad (3)$$

Здесь $B = (4\pi/45kTn)(n^2 + 2)^2$, β — анизотропия единицы длины вытянутой полимерной цепи, S — число мономерных звеньев в сегменте Кунга, A — длина сегмента.

Соотношение (3) имеет основное значение в методе двойного лучепреломления в потоке при определении равновесной жесткости (S или A) полимерной цепи по экспериментальным значениям отношения $\Delta n/\Delta\tau$.

Жесткость гомополимера ПФИФА известна из данных седиментационно-диффузионного анализа [7], согласно которым для этого полимера длина сегмента Кунга $A_m = 47 \text{ \AA}$ при проекции мономерного звена (условно включающего одну амидную группу и один фенильный цикл) на на-

правление вытянутой цепи $\lambda_m=5,8$ Å. В соответствии с этим число мономерных звеньев в сегменте для ПФИФА $S_m=A_m/\lambda_m=8$.

Равновесная жесткость молекулярной цепи *пара*-ароматического гомополимера ПФТФА определяется из сравнения полученных для него экспериментальных данных по двойному лучепреломлению с соответствующими данными для ПФИФА. Если принять, что анизотропия мономерного звена Δa для *пара*- и *мета*-ароматического полиамида одинакова, то из соотношения (3) следует

$$(\Delta n/\Delta \tau)_p : (\Delta n/\Delta \tau)_m = S_p/S_m, \quad (4)$$

где индексы *p* и *m* означают *пара*- и *мета*-структуры соответственно. Используя, согласно данным табл. 1, значения $(\Delta n/\Delta \tau)_p=380 \cdot 10^{-10}$ г⁻¹.

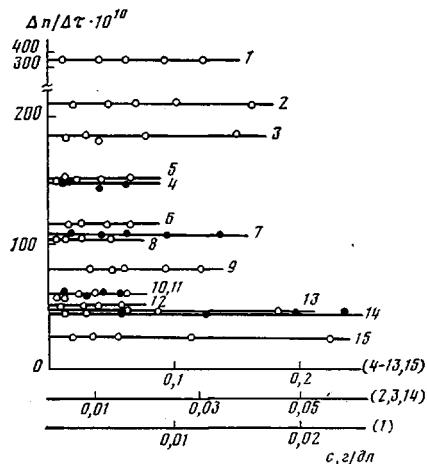


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta \tau$ от концентрации растворов сополимеров

Рис. 4. Зависимость угла ориентации α от градиента скорости g для образцов гомополимера ПФТФА (1–4), сополимера 7 (5–9), гомополимера ПФИФА (10, 11), сополимера 13 (12) в H₂SO₄ при концентрациях 0,012 (1); 0,009 (2); 0,006 (3); 0,004 и 0,001 (4); 0,137 (5); 0,094 (6); 0,063 (7); 0,042 (8); 0,022 (9); 0,22 (10); 0,11 (11) и 0,088 г/дл (12)

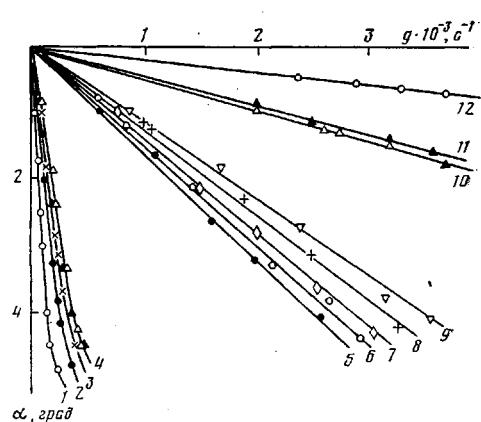


Рис. 4

\cdot см²·с², $(\Delta n/\Delta \tau)_m=26,3 \cdot 10^{-10}$ г⁻¹ см²·с² и величину $S_m=8$ по формуле (4) получаем $S_p=115$.

Аналогичным образом по экспериментальным значениям отношения $\Delta n/\Delta \tau$ для всех исследованных сополимеров определены величины S , представленные в табл. 1. Полученные данные иллюстрируют резкое уменьшение равновесной жесткости цепи сополимера с увеличением в ней относительного содержания *Z* *мета*-ароматических циклов.

Для количественного обсуждения этого факта рассмотрим молекулярные модели изучаемых гомополимеров и сополимеров. В качестве их первого приближения можно принять структуру цепи, в которой амидные группы находятся в *транс*-конформации, с жесткокомпланарным расположением валентных связей, образующих равные валентные углы α и β при атомах углерода и азота.

В *мета*-ароматическом полиамиде ПФИФА (рис. 6) при указанной структуре амидной группы оси внутримолекулярного вращения непараллельны, но каждая пара осей, примыкающих к одному и тому же фенильному циклу, образует угол $\theta=60^\circ$. Продвижение по цепи такого полимера на одно мономерное звено сопряжено со смещением оси вращения в перпендикулярном к ней направлении на отрезок δ_m и с поворотом оси на угол $\Phi=\theta$. В соответствии с этим мономерное звено ПФИФА можно моде-

лировать двумя взаимно нормальными виртуальными связями Δ_m и δ_m ; вращение возможно только около Δ_m (рис. 6). Число мономерных звеньев S_m' в сегменте Куна для такой модели определяется соотношением [8]

$$S_m' = \sigma^2 \left[\left(\frac{\delta_m}{\Delta_m} \right)^2 + \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \right] : \left(\cos \frac{\vartheta}{2} + \frac{\delta_m}{\Delta_m} \sin \frac{\vartheta}{2} \right)^2, \quad (5)$$

где σ^2 — коэффициент, характеризующий заторможенность вращения вокруг связей С—фенил и N—фенил, для ПФИФА $\delta_m/\Delta_m = 0,2$.

Согласно выражению (5), гибкость цепи ароматического полиамида определяется углом ϑ между связями вращения. С увеличением ϑ гибкость возрастает. Для ПФТФА в указанном приближении $\vartheta = 0$ и соответственно $S' = \infty$.

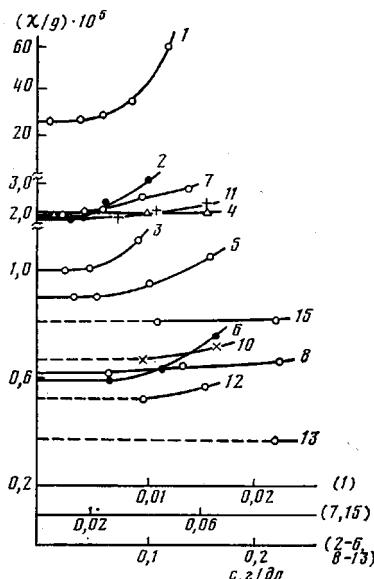


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость величины (χ / g) от концентрации сернокислотных растворов сополимеров

Рис. 6. Мономерное звено молекулярной цепи ПФИФА (виртуальные связи Δ_m и δ_m) и повторяющееся звено сополимера ПФТФА и ПФИФА (виртуальные связи Δ и δ)

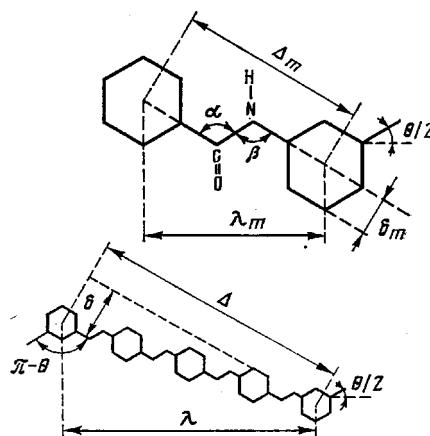


Рис. 6

В применении к сополимеру указанное приближение эквивалентно предположению о том, что гибкость цепи сополимера определяется только мета-ароматической компонентой, тогда как пара-ароматическая часть входит в цепь в виде идеально жестких участков прямого коленчатого вала. Соответствующая этому модель при упрощающем предположении однородности структуры всех повторяющихся звеньев цепи сополимера представлена на рис. 6. Здесь каждое повторяющееся звено, состоящее из $1/Z$ мономерных звеньев полиамида, можно заменить двумя виртуальными связями $\Delta = \Delta_m/Z$ и $\delta = \delta_m/Z$, где по-прежнему Δ_m и δ_m — виртуальные связи цепи ПФИФА. Аналогично соотношению (5) определяется число повторяющихся звеньев сополимера в сегменте Куна s

$$s = \sigma^2 \left[\left(\frac{\delta}{\Delta} \right)^2 + \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \right] : \left(\cos \frac{\vartheta}{2} + \frac{\delta}{\Delta} \sin \frac{\vartheta}{2} \right)^2 \quad (6)$$

Из сравнения выражений (5) и (6) (так как $\delta/\Delta = \delta_m/\Delta_m$ и $\vartheta = \theta$) следует, что $s = S_m'$. Так как каждое повторяющееся звено сополимера состоит из $1/Z$ мономерных звеньев полиамида, то число мономерных звеньев

полиамида S в сегменте Куна для цепи сополимера, очевидно, равно $s \frac{1}{Z}$ при

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_m'} Z \quad (7)$$

Полученное соотношение показывает, что присутствующая в сополимере *мета*-ароматическая компонента вносит гибкость (выражаемую величиной $1/S$) в цепь сополимера аддитивно, т. е. пропорционально своей гибкости $1/S_m'$ и своему мольному содержанию Z в сополимере. Показанное в формуле (7) правило аддитивности гибостей в полимерной цепи в ряде случаев использовалось ранее [1, 9].

Формула (7) является приближенной, поскольку в ней не учтена гибкость цепи реальной *пара*-ароматической компоненты, которая, как мы видели, характеризуется величиной $1/S_p$, где $S_p = 115$.

Формула (7) может быть улучшена учетом гибкости *пара*-ароматических участков цепи. Для этого по правилу аддитивности гибостей в ее правую часть следует ввести второй член — произведение гибкости *пара*-ароматической цепи $1/S_p$ и ее мольной доли в сополимере $1-Z$. Таким образом, вместо соотношения (7) получим

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_m'} Z + \frac{1}{S_p} (1-Z) \quad (8)$$

Конечную гибкость цепи реального *пара*-ароматического полиамида теоретически можно объяснить двумя механизмами, связанными с отклонениями от идеализированной структуры полiamидной цепи: неравенством валентных углов β и α при атомах азота и углерода амидной группы [1] и отклонением от компланарности всех связей группы.

Если $\beta \neq \alpha$, то продвижение по цепи *пара*-ароматического полiamида на одно мономерное звено сопряжено не только со смещением оси вращения на δ_m (рис. 6), но и с ее поворотом на угол

$\beta - \alpha$. В соответствии с соотношением (5) такая структура цепи обеспечивает ее гибкость, определяемую числом мономерных звеньев в сегменте Куна

$$S_i = \sigma^2 \left[a^2 + \frac{1 + \cos(\beta - \alpha)}{1 - \cos(\beta - \alpha)} \right] : \left(\cos \frac{\beta - \alpha}{2} + a \sin \frac{\beta - \alpha}{2} \right)^2, \quad (9)$$

где $a = \delta_m / \Delta_m$.

Отклонение от компланарной *транс*-структуре амидной группы цепи может осуществляться поворотом связей N-фенил (или C-фенил) на азимут ϕ при сохранении неизменным валентного угла $\pi - \theta$ в основной цепи (рис. 7). Как следствие такой деформации амидной группы две соседние *пара*-ароматические оси, вокруг которых возможно вращение в цепи ароматического полiamида (указано стрелками), оказываются повернутыми одна относительно другой на угол ϑ , величина которого определяется соотношением

$$\sin \frac{\vartheta}{2} = \sin \frac{\phi}{2} \sin \theta \quad (10)$$

Если в результате теплового движения молекулярной цепи угол отклонения от компланарности амидных групп достигает в среднем значения ϕ ,

то цепь приобретает гибкость, характеризуемую числом мономерных звеньев S_2 в сегменте и определяемую соотношением (5), где угол θ рассчитывается по формуле (10). При небольших значениях ϕ и соответственно θ выражение (5) упрощается и в совокупности с соотношением (10) сводится к выражению

$$S_2 = \sigma^2 / \sin^2 \frac{\Phi}{2} \sin^2 \theta, \quad (11)$$

где S_2 – число мономерных звеньев в цепи *пара*-ароматического полиамида, гибкость которого определяется только механизмом деформации амидных групп.

Гибкость цепи реального *пара*-ароматического полиамида определяется совокупностью двух механизмов (структурного и деформационного), соответствующих формулам (9) и (11). Считая их статистически независимыми, по правилу аддитивности для числа мономерных звеньев S_p в сегменте ПФТФА получим

$$\frac{1}{S_p} = \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2}, \quad (12)$$

где S_1 и S_2 определяются по формулам (9) и (11).

Механизмы гибкости, описываемые соотношениями (9) и (11), присущи не только *пара*-, но также и *мета*-ароматическим полиамидам, поскольку и те и другие содержат амидные группы. Однако роль их в гибкости *мета*-ароматических цепей значительно меньше, чем в *пара*-сочленениях, и в ряде случаев практически может не учитываться. Если такой учет все же произвести, то для вычисления жесткости (числа мономерных звеньев S_m в сегменте) цепи ПФИФА по правилу аддитивности гибостей вместо формулы (5) следует пользоваться выражением

$$\frac{1}{S_m} = \frac{1}{S_m'} + \frac{1}{S_p}, \quad (13)$$

в котором S_p определяется по соотношению (12), а S_m' по формуле (5).

Подставляя в выражение (13) экспериментальные значения жесткости для ПФТФА $S_p=115$, для ПФИФА $S_m=8$ и используя для S_m' выражение (5) со значениями $\theta=60^\circ$ и $\delta_m/\Delta_m=0,2$, определяем величину степени заторможенности вращения в цепях ПФИФА $\sigma^2=2,61$ и соответственно $\sigma=1,61$. Если пренебречь членом $1/S_p$ в соотношении (13), то аналогичный расчет дает $\sigma^2=2,42$ и соответственно $\sigma=1,55$. Эти различия практически лежат в пределах погрешности эксперимента.

Значение σ , полученное для цепи ароматического полиамида, значительно меньше степени заторможенности внутримолекулярных вращений, характерных для типичных гибкопептических полимеров. Этот факт неоднократно отмечался и ранее [1].

По лит. данным [10] возможная разность валентных углов $\beta-\alpha$ в амидной группе лежит в области $6-12^\circ$. Согласно соотношению (9), при $\alpha=0,2$ и $\sigma=1,6$ этому соответствуют предельные значения S_1 , приведенные в табл. 2. На основании этих данных и экспериментального значения $S_p=115$, согласно соотношению (12) находятся соответствующие значения S_2 , используя которые, по формуле (11) (при $\theta=60^\circ$ и $\sigma=1,6$) можно определить углы ϕ (табл. 2).

Полученные значения ϕ можно сравнить с величиной угла закручивания амидной группы из *транс*-конформации в процессе ее термических вращательных качаний. Соответствующая величина ϕ находится из равенства

$$U_0(1-\cos \phi)=2RT, \quad (14)$$

где $U_0=88$ кДж/моль – энергия сопряжения амидной группы, поддерживающая ее плоскую *транс*-структуру [11]. При комнатной температуре

из выражения (14) получаем $\varphi=19^\circ$, что находится в хорошем согласии с данными табл. 2.

Таким образом, данные табл. 2 показывают, что экспериментальные результаты по равновесной гибкости молекул ПФТФА могут быть объяснены разумными значениями углов α и β амидной группы и нарушениями ее компланарности в результате теплового движения полiamидной цепи.

Используя данные табл. 2, можно сделать сравнительную оценку роли различных механизмов гибкости в молекулярных цепях ароматических полiamидов. В молекулах ПФТФА, согласно выражению (12), доля, вносимая структурным механизмом в гибкость цепи, определяется отношением S_p/S_1 , тогда как доля, вносимая механизмом деформации амидной

Таблица 2

Валентные углы $\beta-\alpha$ и угол φ нарушения компланарности амидной группы, роль структурного и деформационного механизмов гибкости в цепях ароматических полiamидов

$\beta-\alpha$	S_1	S_2	φ , град	Роль механизмов гибкости			
				ПФТФА		ПФИФА	
				структурный	деформационный	структурный	деформационный
				S_p/S_1	S_p/S_2	$1 - \frac{S_m}{S_2}$	S_m/S_2
6	1800	123	19	0,064	0,936	0,935	0,065
12	220	240	13,5	0,52	0,48	0,967	0,033

группы, соответственно равна S_p/S_2 . Значения этих величин, полученные с использованием величины $S_p=115$, приведены в табл. 2.

В молекулах ПФИФА, согласно соотношениям (12) и (13), гибкость цепи $1/S_m$ определяется суммой трех механизмов

$$1/S_m = 1/S_m' + 1/S_1 + 1/S_2 \quad (15)$$

Первые два механизма (по формулам (5) и (9)) являются структурными, а третий – деформационным. Здесь роль деформационного механизма определяется отношением S_m/S_2 , а структурного – величиной $1 - \frac{S_m}{S_2}$. Используя экспериментальные значения $S_m=8$ и S_2 по данным

табл. 2, получаем величины S_m/S_2 и $1 - (S_m/S_2)$, приведенные в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что значительная часть гибкости полимерной цепи жесткоцепного *пара*-ароматического полiamида определяется деформациями плоской *транс*-структуры амидных групп цепи в процессе ее теплового движения. Напротив, для ПФИФА роль деформационных эффектов незначительна, и гибкость цепи определяется ее структурными характеристиками, в первую очередь *мета*-включением ароматического цикла, обеспечивающим большой угол θ между связями вращения.

Роль деформационных эффектов в гибкости цепи возрастает с увеличением равновесной жесткости полимерной молекулы, и для таких полимеров, как, например, полиалкилизоцианаты эти эффекты имеют решающее значение [1].

Сказанное относится и к сополимерам *пара*- и *мета*-ароматических полiamидов, гибкость молекулярных цепей которых весьма чувствительна к соотношению компонент (табл. 1).

При обсуждении экспериментальных данных для сополимеров с учетом сказанного выше следует уточнить формулу (3), в которой членом $(1-Z)/S_p$ учтена гибкость *пара*-ароматических участков цепи, однако

гибкость мета-ароматической компоненты членом Z/S_m' отражена не полностью. Действительно, хотя основную роль в гибкости мета-ароматического полиамида играет величина $1/S_m$, выраженная формулой (5), полная величина $1/S_m'$, согласно соотношению (15), включает еще члены $1/S_1$ и $1/S_2$, из которых первый дополняет структурный механизм, а второй характеризует деформационный. Поэтому в полностью исправленном варианте следует заменить S_m' на S_m , после чего вместо выражения (3) получим

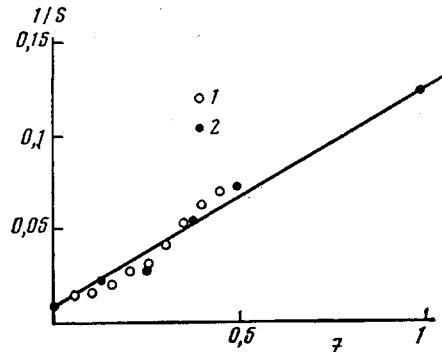
$$1/S = (1/S_m)Z + (1/S_p) \cdot (1-Z) \quad (16)$$

или

$$1/S = Z/S_m' + 1/S_1 + 1/S_2 \quad (17)$$

На рис. 8, по данным табл. 1, точками представлены экспериментальные значения $1/S$ для всех исследованных образцов, в зависимости от Z .

Рис. 8. Параметр гибкости $1/S$ молекулярной цепи сополимеров *пара*- и мета-ароматических полiamидов в зависимости от отношения Z мета-ароматических циклов в цепи к их общему числу для образцов типа А (1) и Б (2)



Черные точки соответствуют полимерам типа А, светлые — полимерам типа Б. В пределах погрешности опыта все точки (как темные, так и светлые) группируются около одной прямой, проходящей через точки, соответствующие гомополимерам ПФТФА ($Z=0$) и ПФИФА ($Z=1$). Это значит, что гибкость цепи сополимера однозначно определяется его составом Z и практически не зависит от того, каким способом мета-ароматические циклы вводятся в цепь: с использованием диаминной компоненты (тип Б) или ангидрида изофталевой кислоты (тип А). Эти данные также иллюстрируют тот факт, что жесткость полимерной цепи не претерпевает заметных изменений при присоединении к ароматическим циклам фторосодержащих заместителей (тип Б).

Прямая на рис. 8 соответствует теоретической зависимости (16). Поэтому хорошая корреляция между экспериментальными точками и прямой является экспериментальным подтверждением правила аддитивности механизмов гибкости в полимерных цепях.

Кроме того, соответствие между теоретической зависимостью и экспериментальными данными рис. 8 можно рассматривать как оправдание предположения о равенстве коэффициентов заторможенности в цепях *пара*- и мета-гомополимеров и их сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Цветков В. Н. Высокомолек. соед., 1976, т. 18, № 7, с. 1621.
- Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970, с. 53.
- Виленская Л. Н., Маличенко Б. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 309.
- Погодина Н. В., Старченко Л. В., Поживилко К. С., Калмыкова В. Д., Куличикова Т. А., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с.
- Цветков В. Н., Михайлова Н. А., Новаковский В. Б., Волохина А. В., Раскина А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1028.
- Chaffey C. E. J. Chim. phys., 1966, v. 10, p. 1379.

7. Биговская М. Г., Астапенко Э. И., Николаев В. Я., Диденко С. А., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 691.
8. Benoit H. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, p. 376.
9. Погодина Н. В., Старченко Л. В., Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Волохина А. В., Лукашева Н. В., Калмыкова В. Д. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1467.
10. Shmueli U., Traub W., Rosenheck K. J. Polymer Sci., A-2, 1969, v. 7, № 3, p. 515.
11. Паулинг Л. Природа химической связи /Под ред. Сыркина Я. К. М.-Л.: Гос. научно-техн. изд-во химич. лит., 1947, с. 142.

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

Поступила в редакцию
26.VI.1980

FLOW BIREFRINGENCE AND EQUILIBRIUM RIGIDITY OF MOLECULES OF *para*- AND *meta*-AROMATIC POLYAMIDES COPOLYMERS

*Tsvetkov V. N., Pogodina N. V., Startchenko L. V.,
Malitchenko B. F., Tsypina O. N., Kulitchikhina T. A.*

Summary

The flow birefringence of solutions in sulfuric acid of poly-*p*-phenylene terephthalamide, poly-*m*-phenylene isophthalamide and thirteen their copolymers with various molar content of comonomers has been studied. The number of monomer units in Kuhn segment *S* was found for all samples on the experimental values of optical shear coefficient $\Delta n / \Delta \tau$. The molecular models of homo- and copolymers are discussed. On the basis of proposed models the dependence of the chain flexibility parameter $1/S$ on the copolymer composition *Z* is derived. The good correlation between experimental and theoretical dependences of $1/S$ on *Z* confirms the additivity of structural and deformational mechanism of the flexibility of polymeric chains.