

ведения полимера в условиях объемного сжатия можно пользоваться данными, полученными на более простой и удобной установке с ячейкой компрессионного гидростатического типа.

Поступила в редакцию
16 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Bridgman, Collected Experimental Papers, v. I—VII, Massachusetts, 1964.
2. N. Waldman, G. H. Beyer, R. G. Griskey, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1507, 1970.
3. G. N. Foster, R. G. Griskey, J. Scient. Instrum., 41, 759, 1964.
4. O. L. Burchett, C. W. Bert, Exp. Mech., 12, 328, 1972.
5. K. Hellwege, W. Knappe, P. Lehmann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 183, 110, 1962.
6. A. Quach, R. Simha, J. Appl. Phys., 42, 4592, 1971.
7. P. Zoller, P. Bölli, V. Pahula, H. Ackermann, Rev. Scient. Instrum., 47, 948, 1976.
8. Б. П. Штаркман, И. М. Монич, С. А. Аржаков, Н. Ю. Авербах, Высокомолек. соед., А18, 1047, 1976.
9. R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.

УДК 541(64+24)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

*Прозорова Г. Е., Иовлева М. М., Смирнова В. Н.,
Токарев А. В., Авророва Л. В., Волохина А. В.,
Кудрявцев Г. И., Напков С. П.*

Изучение молекулярно-массовых характеристик волокнообразующих ароматических полиамидов является в последнее время предметом многих работ. В ряде таких исследований обращено внимание на то, что определение молекулярных масс и других молекулярно-массовых параметров указанных полимеров может быть особенно осложнено из-за взаимодействий полимер — полимер, вызывающих ассоциацию [1—3], а также полимер — растворитель, приводящих к специфической сольватации [4, 5]. Специфическая сольватация может быть обусловлена прежде всего составом растворителя. Например, если растворителем служит ДМАА с добавкой хлористого лития, то можно ожидать, аналогично случаям избирательной сольватации [6], избирательного взаимодействия полимера с хлористым литием. Резонно предполагать, что и в случае другого растворителя ароматических полиамидов — серной кислоты — макромолекулы присоединяют как H^+ -ионы, так и противоионы HSO_4^- . В результате такой сольватации, близкой по характеру к химическим взаимодействиям, определяемые молекулярные массы становятся кажущимися. В этом случае можно ожидать разрушения сольватных образований при изменении температуры. Изменение температуры может влиять и на устойчивость ассоциатов полимер — полимер.

Все упомянутые вопросы остаются малоизученными. Для их выяснения, как следует из сказанного, целесообразно располагать прежде всего данными о характере изменения молекулярных масс с изменением температуры. Имеющиеся в литературе такого рода сведения не дают достаточной информации, так как относятся к температурам, не превышающим 50° [7] и, вероятно, недостаточным для разрушения сильных водородных связей.

Данная работа посвящена результатам изучения молекулярно-массовых характеристик двух ароматических полиамидов (поли-*n*-фенилентерфталамида (ПФТА) и полиамидбензимидазола (ПАБИ)) в 98,5%-ной серной кислоте в широком интервале температур от 20 до 90°. Для исследования молекулярных масс были взяты нефракционированные образцы ПФТА с $[\eta]_{H_2SO_4} = 6,0 \text{ дл/г}$ и ПАБИ с $[\eta]_{H_2SO_4} = 4,7 \text{ дл/г}$. Характеристические вязкости измеряли на вискозиметре Уббелоде.

Молекулярные массы M , среднеквадратичный радиус инерции $(\bar{R}^2)^{1/2}$ и второй вириальный коэффициент A_2 определяли на основании данных о светорассеянии. При этом использовали фотоэлектрический нефелометр ФПС-3 с вертикально поляризованным светом при $\lambda_0 = 546 \text{ нм}$. Эталоном служил бензол. Инкремент показателя преломления раствора dn/dc определяли на дифференциальном рефрактометре.

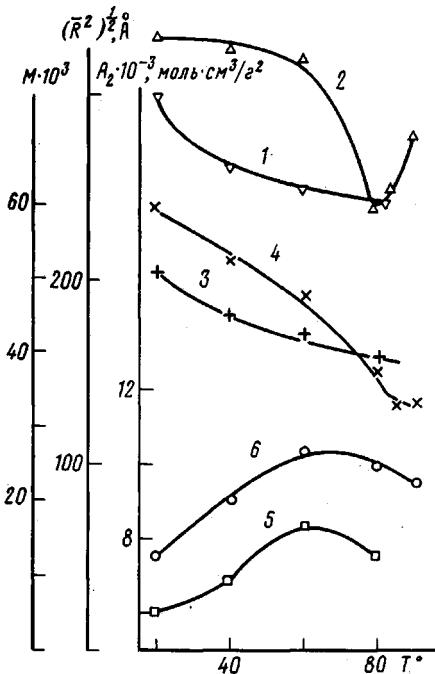


Рис. 1

Рис. 1. Температурные изменения молекулярно-массовых параметров ПФТА (1, 3, 5) и ПАБИ (2, 4, 6); $(\bar{R}^2)^{1/2}$ (1, 2), M (3, 4) и A_2 (5, 6)

Рис. 2. Изменения $[\eta]$ с температурой ПФТА (1) и ПАБИ (2)

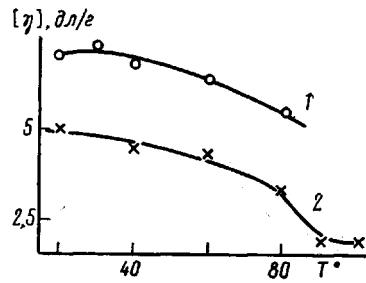


Рис. 2

Растворитель и растворы обеспыливали фильтрацией через фильтр 4 в сухой камере. Концентрации растворов составляли 0,05–0,20 г/дл. Результаты измерений светорассеяния обрабатывали по методу Зимма и Ланге – Гинье [8–10].

Температурные зависимости молекулярных параметров, рассчитанных по Зимму, и характеристических вязкостей представлены соответственно на рис. 1 и 2. Молекулярные характеристики по Ланге – Гинье, отличающиеся от рассчитанных по Зимму на 10–20%, повторяют ход кривых рис. 1.

Как видно из рис. 1, молекулярные массы ПФТА и ПАБИ при повышении температуры уменьшаются. Следует отметить, что это уменьшение не связано с процессами деструкции, так как температурные изменения молекулярных масс полностью обратимы. Следовательно, снижение молекулярных масс может быть обусловлено разрушением либо ассоциатов, либо сольватов. Принимая во внимание данные, свидетельствующие о молекулярной степени дисперсности сернокислотных растворов ароматических полиамидов [2], следует рассматривать понижение молекулярных масс во взаимосвязи с сольватацией. Рис. 1 показывает, что молекулярная масса ПФТА при изменении температуры уменьшается незначительно (в ~1,2 раза). При этом симбатно с молекулярной массой уменьшается и радиус инерции.

В этой области температур наблюдается также небольшое уменьшение и характеристической вязкости ПФТА (рис. 2). Такие изменения молекулярных характеристик вполне могут быть обусловлены процессами десольватации. Исходя из величин уменьшения молекулярной массы, можно рассчитать, что при 20° одно звено ПФТА прочно сольватируется одной молекулой кислоты.

Картина для ПАБИ имеет некоторые отличия. Как видно из рис. 1, молекулярная масса уменьшается почти в 2 раза с повышением температуры. Радиус инерции до 60° почти не изменяется, затем от 60 до 80° снижается от 320 до 240 Å. В этом же интервале температур 60—90° резко уменьшается (рис. 2) и характеристическая вязкость (в ~2 раза). Такие изменения молекулярных параметров можно связать также с процессом десольватации. Если изменение молекулярной массы отнести к десольватации, то окажется, что при 20° одно звено ПАБИ сольватируется тремя молекулами кислоты. Рис. 1 показывает, что A_2 имеет высокие величины для исследованных полимеров. Это обусловлено, очевидно, высокой равновесной жесткостью полимеров, а также сильным взаимодействием полимер — растворитель. Экстремальную температурную зависимость A_2 , вероятно, можно объяснить одновременным влиянием двух конкурирующих факторов: уменьшением молекулярной массы, вызывающим возрастание A_2 , и десольватацией, обуславливающей снижение A_2 .

Таким образом, полученные результаты об изменении молекулярно-массовых характеристик для двух ароматических полиамидов в широком интервале температур согласуются с представлениями о том, что в растворах ароматических полиамидов может иметь место сильное, близкое к химическому, взаимодействие полимер — растворитель, приводящее к специфической сольватации макромолекул и кажущемуся увеличению их молекулярных масс. При повышенных температурах сольватные образования частично или полностью могут разрушаться.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
16 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. S. P. Papkov, V. G. Kulichikhin, V. D. Kalmykova, A. Ya. Malkin, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1753, 1974.
2. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, Е. И. Рюмцев, В. Я. Николаев, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 398, 1975; М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Э. П. Астапенко, В. Я. Николаев, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 1966, 1977.
3. J. R. Shaeffgen, V. S. Foldi, F. M. Logullo, V. H. Good, L. W. Culrich, F. L. Killian, Polymer Preprints, 17, 69, 1976.
4. М. Иовлева, Г. Е. Прозорова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., A20, 672, 1978.
5. D. J. Baird, J. R. Smith, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 16, 61, 1978.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 493.
7. B. Milland, C. Strazielle, Makromolek. Chem., 179, 1261, 1978.
8. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1099, 1948.
9. H. Lange, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 240, 747, 1970; 250, 775, 1972.
10. E. Gruber, J. Schurz, Angew. Makromolek. Chem., 29/30, 121, 1973.