

Можно ожидать аналогичного влияния ФА и ДМФ на кислотно-основное равновесие при потенциометрическом титровании ПААГ, так как этот метод дает прямую информацию об изменении электростатических взаимодействий в полиионе [8].

На рис. 4 представлены данные по изменению величины  $\Delta pK$  при изменении концентрации ФА и ДМФ в водном растворе ПААГ. Величина  $\Delta pK$  пропорциональна электростатической свободной энергии полииона. Последняя, как известно [8], определяется величиной электростатических взаимодействий зарядов, фиксированных на цепи полииона, и благодаря этому чувствительна к степени экранирования их противоионами.

Из приведенных на рис. 4 данных видно, что  $\Delta pK$  убывает с ростом концентрации ДМФ, что отражает факт усиления взаимодействий полииона с противоионами при сольватации цепи ПААГ ДМФ.

В случае ФА величина  $\Delta pK$  растет с увеличением концентрации амида, т. е. возрастают электростатические взаимодействия зарядов на цепи полимера. Последнее связано с рассмотренными выше эффектами, сопровождающими сольватацию ПААГ ФА.

Рассмотренные выше данные свидетельствуют о том, что стабильность ПААГ к высыпающему действию солей щелочноземельных металлов может быть изменена путем использования низкомолекулярных добавок, влияющих на ионные взаимодействия в полиионе.

Государственный институт по проектированию  
и исследовательским работам в нефтяной  
промышленности

Поступила в редакцию  
7 II 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Кабо, В. П. Городнов, Высокомолек. соед., A19, 1109, 1977.
2. В. А. Масленников, В. П. Городнов, Труды Гипровостокнефть, вып. 24, Куйбышев, 1975, стр. 184.
3. Л. В. Минеев, В. А. Масленников, В. П. Городнов, Труды Гипровостокнефть, вып. 32, Куйбышев, 1978, стр. 123.
4. Органические растворители, под ред. А. Вайсбергера, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 435.
5. Дж. Гордон, Органическая химия растворов электролитов, «Мир», 1979, стр. 347.
6. F. Oosawa, Polyelectrolytes, N. Y., 1971, p. 9.
7. C. Tondre, R. Zana, Polyelectrolytes, ed. by Fric Selengy, Holland, 1974, p. 323.
8. R. W. Armstrong, U. P. Strauss, Polyelectrolytes, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 10, N. Y., 1969, p. 822.

УДК 541.64:539.199.546.226

#### КОНФОРМАЦИОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

*Лавренко П. Н., Окатова О. В.*

До настоящего времени сведения о существенном влиянии концентрации  $H_2SO_4$  на гидродинамические свойства ароматических полиамидов ограничивались жесткоцепным поли-*n*-фенилентерефталамидом (I) [1, 2], в то время как для гибкоцепных полиамидов это свойство как будто не характерно [3].

Нами обнаружено резкое увеличение характеристической вязкости  $[\eta]$  гибкоцепного полиметафениленизофталамида (II) в  $H_2SO_4$  в 2,5 раза вблизи концентрации кислоты 100% (рисунок, кривая 1), т. е. значительно более выраженное, чем для I той же ММ (кривая 3), для которого  $[\eta]$  меняется в 1,3—1,5 раза. При неизменности ММ [2] этот экспериментальный факт свидетельствует о конформационном изменении размеров макромолекул, которое является обратимым и которое можно объяснить уменьшением свободы вращения вокруг валентных связей цепи вследствие протонизации амидных связей. Большее возрастание  $[\eta]$  для II в 100%-ной  $H_2SO_4$  согласуется с тем, что даже при одинаковом росте заторможенности вращения в цепях невозможные размеры молекул II должны возрасти, очевидно, сильнее, чем для I. Конфигурация макромолекул I в виде «конеччатого вала» [4] менее восприимчива к уменьшению свободы вращения вокруг параллельных связей вращения  $C_{\text{ал}}-C_{\text{ар}}$ . В цепях же II эти связи образуют угол в  $120^\circ$ , поэтому уменьшение свободы вращения вокруг них должно приводить к более сильному увеличению размеров макромолекул. Количественно изменения экспериментальных величин  $[\eta]$  соответствуют тому, что длина статистического сегмента Куга (т. е. равновесная жесткость макромолекул) для II в 100%-ной  $H_2SO_4$  увеличивается в 1,8—2,2 раза по сравнению с 96%-ной  $H_2SO_4$ , тогда как для I лишь в 1,2—1,3 раза.

Данные для других полиамидов подтверждают общность наблюдаемого явления. Для полиамидбензимидазола, например, (рисунок, кривая 2)  $[\eta]$  в 100%-ной  $H_2SO_4$  увеличивается в 1,7 раза по сравнению с  $[\eta]$  в 96%-ной  $H_2SO_4$  (т. е. меньше, чем у II, но больше, чем у I) в соответствии с промежуточной равновесной жесткостью молекул этого гетероциклического полиамида в сравнении с I и II [4], т. е. прослеживается предсказанная Цветковым связь между величиной наблюданного явления и равновесной жесткостью макромолекул.

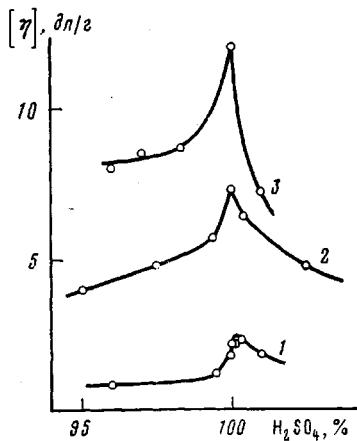
Для других исследованных полимеров величина  $[\eta]$  в 100%-ной  $H_2SO_4$  увеличивается по сравнению с 96%-ной  $H_2SO_4$  в следующее число раз: поли-*n*-бензамид 1,08—1,2 (разные ММ); полибензимидазофенантролин 1,6; поли-*n*-фениленоксацидазол 2,2; поли-*N,N'*-диметил-*n*-фенилентерефталамид 2,4; поликапролактам 1,9.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
7 II 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. С. Соколова, С. Г. Ефимова, А. В. Волохина, С. П. Папков, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1974, № 1, 26.
2. D. G. Baird, J. K. Smith, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 16, 61, 1978.
3. А. К. Диброва, А. М. Щеголин, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Химич. волокна, 1978, № 4, 9.
4. В. Н. Цветков. Высокомолек. соед., A19, 2171, 1977.



Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от концентрации  $H_2SO_4$  для II (1), полиамидбензимидазола (2) и I (3)