

УДК 541.64:539.199:532.72

**СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫЕ И  
ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ  
ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА  
И РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ ЕГО МОЛЕКУЛ**

**Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Павлов Г. М.,  
Бушин С. В., Астапенко Э. П., Бойков А. А.,  
Шильдяева Н. А., Диденко С. А., Маличенко Б. Ф.**

Исследована поступательная диффузия, скоростная седиментация и вязкость растворов в DMAA фракций поли-*m*-фениленизофталамида в диапазоне  $M_{SD} = (4,3-305) \cdot 10^3$  при различном содержании LiCl и температурах 273-332 К. Для растворов, содержащих 3% LiCl, получены уравнения  $S_0 = 0,88 \cdot 10^{-15} M^{0,43}$  с,  $D_0 = 0,71 \cdot 10^{-8} M^{-0,57}$  м<sup>2</sup>/с,  $[\eta] = 1,30 \cdot 10^{-5} M^{0,84}$  м<sup>3</sup>/кг и значение гидродинамического инварианта  $A_0 = (3,55 \pm 0,05) \cdot 10^{-17}$  Дж·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-4</sup>. При этом  $\Delta \ln [\eta]/\Delta T = -0,0018$  К<sup>-1</sup>, длина сегмента Куна  $A = 4,5 \pm 0,2$  нм и степень заторможенности вращения  $\sigma = 1,5$ . Наблюдаемое с ростом концентрации LiCl уменьшение  $[\eta]$  описывается уравнением  $[\eta] = [\eta]_\infty + 0,224 \cdot 10^{-5} M_{SD} \cdot c_{LiCl}^{-1/2}$ . При  $c_{LiCl} \rightarrow \infty$   $A = 3,5$  нм и  $\sigma = 1,3$ .

Поли-*m*-фениленизофталамид (ПФА) – один из наиболее известных ароматических полiamидов, интерес к которым расширяется в последнее время по причине их способности к образованию термостойких, высокопрочных и высокомодульных волокон. Мономерное звено ПФА имеет сравнительно простое химическое строение, что облегчает интерпретацию экспериментальных данных о размерах и жесткости молекул этого полимера с позиций конформационной статистики полимерных цепей. Не менее важным является тот факт, что ПФА в отличие от многих других ароматических полiamидов растворим в некоторых органических растворителях, что позволяет с успехом использовать метод седиментации для определения его ММР и конформационных характеристик в разбавленных растворах. В то же время, поскольку ПФА также хорошо (без деструкции) растворим и в сильных неорганических кислотах, гидродинамические и оптические свойства его молекул в этих растворителях можно сопоставлять с соответствующими свойствами других полимеров, нерастворимых в органических растворителях. Такой метод сравнения может оказаться полезным при изучении конформационных характеристик полимеров, растворимых лишь в сильных кислотах [1]. Поэтому получение надежных экспериментальных данных о молекулярных характеристиках ПФА в растворах по ряду причин представляется весьма существенным. Первые соответствующие этому исследования гидродинамических свойств молекул ПФА были выполнены в работе [2]. В настоящей работе эти исследования продолжены и расширены как по количеству изученных фракций полимера, так и по области изученных ММ. Изучали диффузию и скоростную седиментацию и проводили вискозиметрические измерения 44 фракций ПФА в DMAA с добавкой  $(0,5-5) \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> LiCl. Результаты использовали для характеристики размеров и равновесной жесткости макромолекул в растворе, а также зависимости этих величин от концентрации LiCl и температуры.

Использовали два исходных образца ПФА. Образец 1 – технический продукт, полученный в виде 20%-ного раствора из ВНИИ синтетического волокна. Образец 2 синтезировали в Институте физико-органической химии и углехимии АН УССР [3]: в термостатируемом объеме перемешивали до растворения 3,24 г *m*-фенилендиамина, 1,275 г безводного LiCl и 80 мл N-метил-2-пирролидона; температура понижалась до

258 К; в смесь вводили 6,09 г дихлорангидрида изофталевой кислоты. После перемешивания в течение 1,5 ч температура повышалась до 273 К; раствор выливали в 0,5 л воды. ПФА отфильтровывали, промывали водой от LiCl (с проверкой  $\text{AgNO}_3$ ) и сушили в вакууме при 373 К до постоянного веса. Оба образца фракционировали (образец 2 дважды) дробным осаждением диоксаном из 3%-ного раствора в ДМАА с 5% LiCl по методике [2] на 44 фракции.

Гидродинамические свойства ( $[\eta]$ ,  $D$ ,  $S$ ) изучали при 298 К в ДМАА (марки х.ч.) с добавкой различного количества обезвоженного LiCl. Характеристики растворителей приведены ниже.

$c_{\text{LiCl}} \cdot 10^{-1}$ , кг/м <sup>3</sup>	0,5	1,0	3,0	4,0	5,0
$\eta_0^{25} \cdot 10^3$ , кг/мс	1,08	1,24	1,94	2,30	2,70
$\rho_0^{25} \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	0,944	0,946	0,968	0,974	0,983
$n_D^{25}$	—	—	1,4465	—	—

Удельный парциальный объем  $\bar{v}$  ПФА в ДМАА (3% LiCl) определяли пикнометрически (для двух образцов) из наклона линейной зависимости плотности раствора  $\rho$  от его концентрации  $c$ :  $\rho = \rho_0 + (1 - \bar{v})\rho_0 c$ . Среднее значение  $\bar{v} = (0,71 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг.

Таблица 1

Гидродинамические характеристики фракций ПФА в ДМАА (3% LiCl) при 298 К

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$ , г/моль	$[\eta] \cdot 10$ , м <sup>3</sup> /кг	$S_0 \cdot 10^{13}$ , с	$D_0 \cdot 10^{11}$ , м <sup>2</sup> /с	$\Delta n / \Delta c \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$k_S \cdot 10$ , м <sup>3</sup> /кг	$A_0 \cdot 10^{17}$ , Дж·град <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
1	305	4,57	2,06	0,54	0,21	8,70	3,94
2	296	4,80	1,82	0,49	0,25	8,75	3,67
3	237	3,40	1,81	0,61	0,20	—	3,70
4	233	3,74	1,95	0,67	0,20	6,67	4,17
5	209	4,23	1,67	0,64	0,23	—	4,00
6	184	3,60	1,54	0,67	0,21	5,75	3,81
7	163	3,30	1,47	0,72	0,23	—	3,82
8	154	2,98	1,33	0,69	0,23	—	3,47
9	147	3,20	1,36	0,74	0,18	4,65	3,75
10	143	3,42	1,23	0,69	0,21	—	3,54
11	133	2,90	1,25	0,75	0,22	—	3,56
12	124	2,85	1,18	0,76	0,22	—	3,51
13	118	2,73	1,19	0,81	0,24	—	3,62
14	113	2,20	1,24	0,88	0,19	2,90	3,61
15	113	2,00	1,24	0,88	0,19	—	3,50
16*	112	2,70	1,18	0,84	0,24	—	3,68
17	112	2,50	1,15	0,82	0,21	3,15	3,50
18	96	1,85	1,14	0,95	0,16	2,50	3,48
19	82	2,38	1,08	1,06	0,20	—	4,01
20	80	1,60	0,98	0,98	0,29	2,70	3,22
21	75	1,96	0,98	1,05	0,21	—	3,61
22	74	1,84	0,96	1,04	0,20	2,83	3,49
23	72	1,50	0,95	1,05	0,19	—	3,27
24	70	1,85	0,95	1,08	0,24	—	3,57
25	69	1,75	0,90	1,04	0,23	—	3,36
26	65	1,34	0,92	1,13	0,20	—	3,27
27	57	1,59	0,89	1,26	0,24	—	3,68
28	55	1,50	0,88	1,28	0,18	—	3,63
29	50	1,28	0,82	1,31	0,20	—	3,42
30	48	1,20	0,81	1,35	0,16	1,90	3,40
31	47	1,38	0,78	1,33	0,23	—	3,48
32	43	0,98	0,73	1,37	0,19	0,90	3,10
33	41	1,17	0,86	1,67	0,23	2,10	3,96
34	38	0,90	0,77	1,62	0,18	—	3,43
35	37	0,83	0,86	1,85	0,20	—	3,78
36	27	0,58	0,67	2,00	0,20	1,60	3,25
37	25	0,66	0,76	2,47	0,19	—	4,08
38	24	0,66	0,53	1,78	0,18	—	2,91
39	20	0,53	0,66	2,65	0,23	1,07	3,79
40	15,5	0,36	0,57	2,95	0,16	—	3,41
41	11,2	0,47	0,37	2,65	0,19	—	3,00
42	10,6	—	0,43	3,24	0,15	—	—
43	7,7	0,25	0,39	4,03	0,18	0,49	3,27
44	5,9	0,25	0,33	4,47	0,20	—	3,32
45	4,3	0,10	0,33	6,19	0,20	—	3,04

\* Исходный нефракционированный образец № 1.

Примечание. Фракции 1–13, 15–21, 24, 25, 27, 28, 31, 33, 37, 39, 40 получены из образца 1, остальные из образца 2.

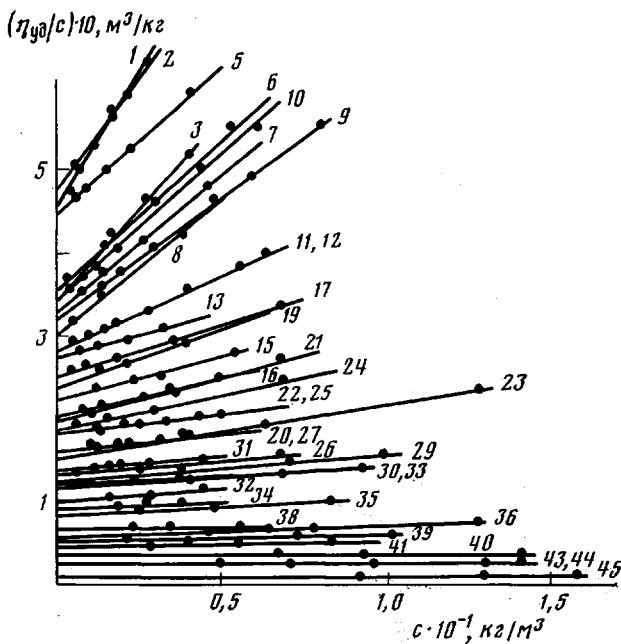


Рис. 1. Зависимости  $\eta_{sp}/c$  от концентрации раствора ПФА в ДМАА (3% LiCl). Здесь и на рис. 4 и 7 номера у прямых соответствуют номерам фракций в табл. 1

Характеристические вязкости  $[\eta]$  измеряли в капиллярных вискозиметрах типа Оствальда с временами истечения ДМАА (3% LiCl) 124 и 178,8 с при 298 К. Из зависимостей  $\eta_{sp}/c$  от  $c$   $\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c$  (рис. 1) определяли значения  $[\eta]$ , приведенные в табл. 1. Среднее значение константы Хаггинаса  $k' = 0,28 \pm 0,05$ .

Поступательную диффузию исследовали на интерференционно-поляризационном диффузометре [4] в трехсантиметровой кювете. Расплывание концентрационной границы характеризовалось линейной зависимостью дисперсии  $\langle \Delta^2 \rangle$  от времени  $t$ :  $\langle \Delta^2 \rangle = \Delta_0^2 + 2Dt$  (рис. 2). Из наклона прямой  $\langle \Delta^2 \rangle = f(t)$  рассчитывали коэффициент диффузии  $D$ . Концентрации растворов лежали в области  $c = (0,03 - 0,04) \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>. Для первой фракции была найдена зависимость  $D = D_0(1 + 0,227c)$ , т. е. отличие  $D$  от  $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$  при этих  $c$  не превышает 7%. Для остальных фракций это отличие еще

меньше и лежит в пределах погрешности эксперимента, поэтому значения  $D$  при указанных  $c$  принимали равными  $D_0$ . Из площадей, ограниченных интерференционными кривыми, рассчитан инкремент показателя преломления  $\Delta n/\Delta c$  (табл. 1). Средние по фракциям значения в ДМАА (3% LiCl)  $(\Delta n/\Delta c)_{\text{ср}} = (0,21 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/кг для образца 1 и  $(0,19 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$  для образца 2, что близко к значению  $0,219 \cdot 10^{-3}$ , полученному на рефрактометре [5].

Скоростная седиментация ПФА в ДМАА (3% LiCl) изучена на двух аналитических ультрацентрифугах «МОМ-3170» (Венгрия), оснащенных поляризационно-интерферометрическими приставками [6] с параметрами шпиков с двоением 0,021 и 0,055 см при частотах вращения ротора 667 и 800 с<sup>-1</sup> в двухсекторной полиамидной ячейке с искусственно формируемой границей. По смещению максимума седиментационной кривой  $x$  во времени  $t$  (рис. 3) рассчитывали коэффициенты седиментации  $S$ , зависимость которых от  $c$  (рис. 4) отвечала уравнению  $1/S = (1/S_0)(1 + k_S c)$ . Характеристические константы седиментации  $[S] = S_0 \eta_0 / (1 - v \rho_0) = 6,278 \cdot 10^{-3} \cdot S_0$  кг/м. Значения  $k_S$  (табл. 1) коррелируют с  $[S]$ :  $k_S = 1,47 \cdot 10^{26} [S]^{1,765}$  м<sup>3</sup>/кг, что использовали при введении поправки на  $S(c)$  при расчете  $S_0$  для остальных фракций. Среднее значение  $k_S/[\eta] = 1,55 \pm 0,08$  не отличается от величины, получаемой обычно для гибкоцепных полимеров.

ММ фракций ПФА рассчитывали по уравнению Сведенберга  $M_{SD} = (RT/1 - \bar{v}\rho_0)S_0/D_0$  по значениям  $S_0$  и  $D_0$ , полученным в ДМАА (3% LiCl). Молекулярная дисперсность растворов ПФА в ДМАА при таком содержании LiCl подтверждена исследованиями углов ориентации в этой системе [7]. Зависимости  $[\eta]$  (м<sup>3</sup>/кг),  $D_0$  (м<sup>2</sup>/с) и  $S_0$  (с) от  $M_{SD}$ , представленные на рис. 5, описываются уравнениями

$$[\eta] = 1,30 \cdot 10^{-5} M_{SD}^{0,84}$$

$$D_0 = 0,71 \cdot 10^{-8} M_{SD}^{-0,57}$$

$$S_0 = 0,88 \cdot 10^{-15} M_{SD}^{0,43}$$

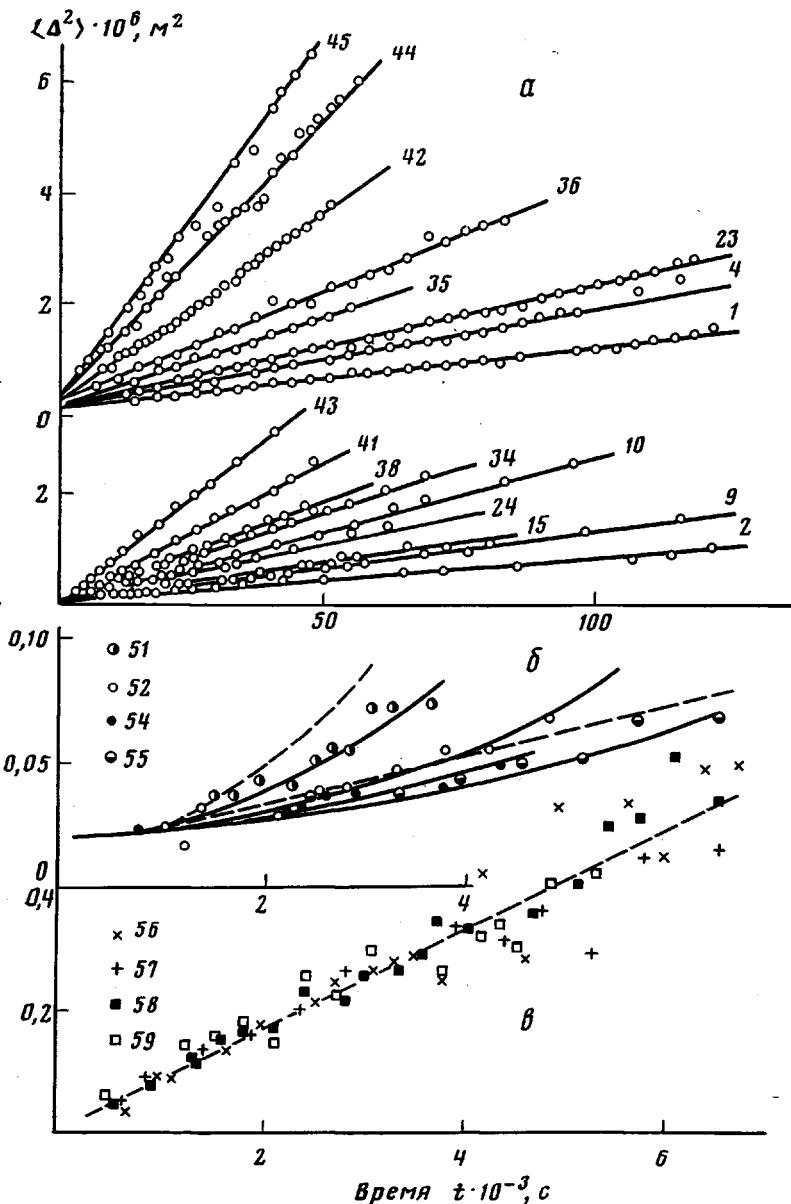


Рис. 2. Зависимость  $\langle \Delta^2 \rangle$  концентрационной границы от времени в процессе поступательной диффузии (а) и скоростной седиментации для фракций 2 (50–55) (б) и 43 (56–60) (в).  $c \rightarrow 0$  (50); 0,13 (51); 0,37 (52); 0,52 (53); 0,76 (55); 0,44 (56); 1,01 (57); 2,32 (58); 4,76 кг/м<sup>3</sup> (59). Штриховые прямые 53 и 60 рассчитаны по уравнению  $\langle \Delta^2 \rangle = 2D_0 t$ . Номера прямых на рис. а соответствуют номерам фракций в табл. 1

По полученным значениям  $M_{SD}$  для фракций были построены кривые ММР исходных образцов 1 и 2. Параметры их полидисперсности характеризуются следующими значениями:

Образец, №	1	2
$M_w$	126 400	41 600
$M_w/M_n$	1,80	1,70
$M_z/M_w$	1,40	1,30

Определение полидисперсности фракций ПФА по седиментационным данным в ДМАА (3% LiCl) затруднено малыми значениями  $S_0$  и искривлением базисной линии во времени вследствие перераспределения концентрации LiCl в кювете в процессе опыта. Для оценки величины  $M_z/M_w$  седиментационные диаграммы фракций 1 и 43 обработаны в гауссовом приближении. Для фракции 1 изменение во времени дисперсии  $\langle \Delta^2 \rangle$  распределения градиента концентрации  $\partial c/\partial x$  по смещениям зависит от  $c$  (рис. 2, прямые 51, 52, 54, 55). Прямая 50 получена экстраполяцией к  $c \rightarrow 0$  [8],

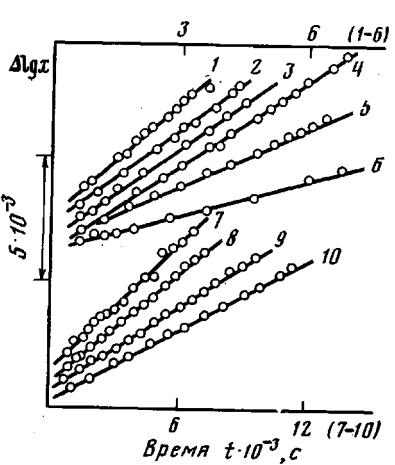


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $\Delta \lg x$  от времени для фракций 2 (1–6) и 20 (7–10);  $c=0,13$  (1);  $0,38$  (2);  $0,54$  (3);  $0,79$  (4);  $1,57$  (5);  $3,02$  (6);  $0,26$  (7);  $1,49$  (8);  $2,71$  (9);  $4,09$  кг/м<sup>3</sup> (10)

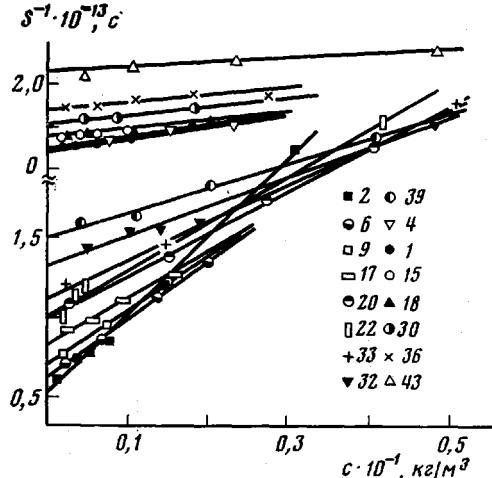


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $1/S$  от концентрации раствора

ей отвечает  $M_z/M_w=1,4$ . Для кривой 51, полученной при наименьшей величине  $c=0,13$  кг/м<sup>3</sup>,  $M_z/M_w=1,2$ . В качестве среднего для фракции 1 принято значение  $M_z/M_w=1,3\pm 0,1$ ; величины  $M_z/M_w$  для других высокомолекулярных фракций не превышают это значение. В случае низкомолекулярных фракций 43 во всем диапазоне  $c=0,44\text{--}4,76$  кг/м<sup>3</sup> экспериментальные значения  $\langle \Delta^2 \rangle$  (точки 56–59) колеблются случайным образом относительно пунктирной прямой 60, отвечающей диффузионному расплыванию границы  $\langle \Delta^2 \rangle=2Dt$ . Разброс точек (т. е. погрешность определения  $\langle \Delta^2 \rangle$ ) таков, что (в этой области  $M$ ) не представляется возможным зарегистрировать полидисперсность  $M_z/M_w\leq 2$ .

Среднее по фракциям значение гидродинамического параметра  $A_0$  [9], рассчитанного по формуле

$$A_0=D_0\eta_0(M\cdot[\eta]/100)^{1/2}/T \quad (1)$$

для ПФА в ДМАА (3% LiCl), по данным табл. 1, равно  $(3,55\pm 0,05)\cdot 10^{-17}$  Дж·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/2</sup>.

Следуя обсуждению, проведенному в работе [2], можно показать, что повышенные значения показателей степени  $a$ ,  $b>0,5$  вызваны не влиянием эффектов исключенного объема, а заметной протекаемостью молекул ПФА. В пользу такого заключения свидетельствует и уменьшение  $[\eta]$  ПФА с ростом температуры (табл. 2). Это изменение  $[\eta]$  характеризуется отрицательными температурными коэффициентами ( $d\ln[\eta]/dT=-0,0018$

Таблица 2

Значения  $[\eta]$  для ПФА в ДМАА (3% LiCl) при различных температурах

Фракция, №	$[\eta]\cdot 10$ (м <sup>3</sup> /кг) при температуре, К			$\frac{\Delta \ln[\eta]}{\Delta T}\cdot 10^3$
	273	294	332	
22	4,62	4,56	4,20	-1,62
30	1,57	1,50	1,38	-2,18
36	0,87	0,85	0,77	-2,07
38	0,67	0,65	0,62	-1,32
40	0,37	0,36	0,33	-1,94

в ДМАА (3% LiCl),  $-0,0065$  в ДМАА (0,25% LiCl) [10] и  $-0,0051$  град<sup>-1</sup> в чистом ДМАА [10]). Поэтому равновесную жесткость молекул ПФА в ДМАА (3% LiCl) рассчитывали по гидродинамическим данным с привлечением модели частично протекаемого червеобразного клубка в пренебрежении объемными эффектами [11]. На рис. 6 представлена линейная

зависимость  $[S]$  от  $M_{SD}^{1/2}$ , из наклона которой с помощью уравнения [12, 13]

$$[S] \cdot N_A = \frac{D_0 \eta_0 M_{SD}}{kT} = \frac{1}{P_\infty} \left( \frac{M}{LA} \right)^{1/2} M^{1/2} + \frac{1}{3\pi} \frac{M}{L} \left( \ln \frac{A}{d} - 1,056 \right) \quad (2)$$

определенна величина  $P_\infty (M/LA)^{1/2} = (1,28 \pm 0,02) \cdot 10^6$ . Принимая  $P_\infty = 5,11$  и  $M/L = 238,25/12,46 = 19,12 \cdot 10^{10}$  кг·м<sup>-1</sup>·кмоль<sup>-1</sup>, рассчитываем значение длины статистического сегмента Куна  $A_{3\% LiCl} = 4,5 \pm 0,2$  нм. Из отсекаемого

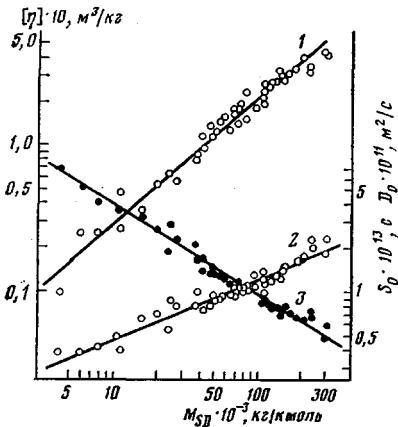


Рис. 5. Зависимости  $[\eta]$  (1),  $S_0$  (2) и  $D_0$  (3) от  $M_{SD}$

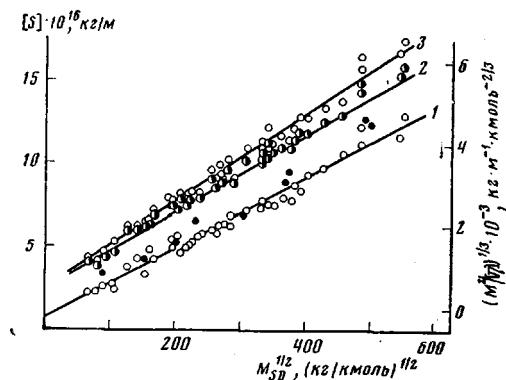


Рис. 6. Зависимости  $[S]$  (1) и  $(M^2/[\eta])^{1/2}$  (2, 3) от  $M_S^{1/2}$  в ДМАА с 3% LiCl (2) и при  $c_{LiCl} \rightarrow \infty$  (3)

на оси ординат отрезка рассчитан гидродинамический поперечник цепи  $d = 0,3 \pm 0,1$  нм.

Из формул (1) и (2), исключая  $D_0$ , получаем

$$(M^2/[\eta])^{1/2} = \frac{k}{100^{1/2} A_0} \left[ \frac{1}{P_\infty} (M/LA)^{1/2} + \frac{1}{3\pi} \cdot \frac{M}{L} \left( \ln \frac{A}{d} - 1,056 \right) \right] \quad (3)$$

или, учитывая, что

$$A_0 = k P_\infty^{-1} (\Phi_\infty / 100)^{1/2}$$

формулу (3) можно представить в виде

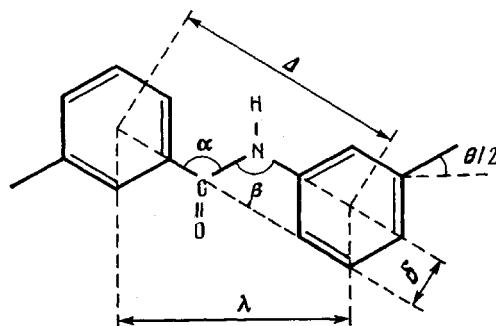
$$(M^2/[\eta])^{1/2} = \Phi_\infty^{-1/2} (M/LA)^{1/2} M_{SD}^{1/2} + \frac{P_\infty \Phi_\infty^{-1/2}}{3\pi} \cdot \frac{M}{L} \left( \ln \frac{A}{d} - 1,056 \right) \quad (4)$$

Из выражений (3) или (4) следует, что  $(M^2/[\eta])^{1/2}$  линейно зависит от  $M^{1/2}$ , как это было показано в работе [14]. Это подтверждается и экспериментальными данными для фракций ПФА в ДМАА (3% LiCl), представленными точками, группирующимися около прямой 2 на рис. 6. Поскольку зависимости (3) или (4) эквивалентны зависимости (2), наклон прямой 2 на рис. 6 и отсекаемый ею отрезок  $(M^2/[\eta])^{1/2}$  приводят к тем же значениям  $A$  и  $d$ , что и соответствующие параметры прямой 1 на рис. 6, если в вычислениях принято  $P_\infty = 5,11$ ,  $A_0 = 3,55 \cdot 10^{-17}$  Дж·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/2</sup> и соответственно  $\Phi_\infty = 2,27 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. Последняя величина меньше значения  $\Phi_\infty = 2,87 \cdot 10^{23}$ , предсказываемого современными теориями [15]. Однако, как уже неоднократно отмечалось ранее и как следует из полученных здесь экспериментальных данных, использование теоретических значений  $P_\infty = 5,11$  и  $\Phi_\infty = 2,87 \cdot 10^{23}$  приводит к различным величинам  $A$ , определенным из экспериментальных данных по поступательному трению и вискозиметрии полимерных молекул. В этом проявляется внутренняя не-

согласованность теорий поступательного и вращательного трения макромолекул в растворах.

На рис. 6 темными точками представлены экспериментальные данные для ПФА в DMAA (3% LiCl), полученные в работе [2]. Эти точки ложатся на прямую, наклон которой практически равен наклону прямой  $I$ , в соответствии с чем значение  $A_{3\%LiCl}=4,5$  нм, полученное нами, хорошо согласуется с данными работы [2]. В то же время отрезок, который могла бы отсечь на оси ординат прямая, проведенная по темным точкам, значительно больше отрезка, отсекаемого прямой  $I$ . В соответствии с этим величина диаметра цепи  $d$ , по данным работы [2], значительно меньше 0,3 нм величины, полученной в настоящей работе и хорошо согласующейся с химической структурой цепи ПФА.

Определенное экспериментально значение  $A$  можно сравнить с величиной, которая оценивается исходя из структуры мономерного звена ПФА, представленной ниже.



Основным механизмом гибкости [16, 17] молекулярной цепи ПФА является вращение вокруг мета-ароматической связи, направление которой изменяется на угол  $\theta$  при продвижении на мономерное звено (длина  $\Delta$ ) вдоль по цепи (длина  $\lambda$ ). Кроме того, такое продвижение сопряжено со смещением оси вращения в направлении, перпендикулярном к ней, на отрезок  $\delta$ . Число мономерных звеньев в сегменте Куна такой цепи при отсутствии заторможенности вращения равно [18]

$$S_1 = \left[ \left( \frac{\delta}{\Delta} \right)^2 + \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \right] / \left( \cos \frac{\theta}{2} + \frac{\delta}{\Delta} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \quad (5)$$

Подстановка в уравнение (5)  $\theta=60^\circ$  и  $\delta/\Delta=0,2$  дает  $S_1=3,3$ . Другой механизм гибкости цепи ПФА, как и для всякого полiamида, связан с вращением вокруг связей  $N-C_{ap}$  и  $C-C_{ap}$ , если углы  $\beta$  и  $\alpha$  при атомах азота и углерода амидной группы не равны [16, 17]. Число мономерных звеньев в сегменте  $S_2$ , определяемое этим механизмом гибкости, при свободном вращении может быть оценено по формуле (5), если в ней заменить  $\theta$  на  $\theta=\beta-\alpha$ . По лит. данным [19] величина  $\beta-\alpha$  лежит в пределах 6–12°. В соответствии с этим предельные значения  $S_2$ , согласно формуле (5), равны 500 и 90. Третий возможный механизм гибкости полиамидной цепи, деформационный, связан с отклонениями от компланарности амидной группы при внутримолекулярном тепловом движении полимерной цепи. Однако роль этого механизма для цепи ПФА достаточно мала и практически может не учитываться [17].

Таким образом, теоретически ожидаемое число мономерных звеньев  $S$  в цепи ПФА по правилу аддитивности гибкостей [17] можно получить из соотношения

$$\sigma/S = 1/S_1 + 1/S_2,$$

где  $\sigma^2$  – коэффициент заторможенности вращения в цепи ПФА. Используя  $S_1=3,3$  и наименьшее возможное значение  $S_2=90$ , получаем  $S/\sigma^2=3,2$ , т. е. величину, лишь на 3% меньшее значения  $S$ , определяемого при пренебрежении вторым из рассмотренных механизмов гибкости. Этому значению  $S$

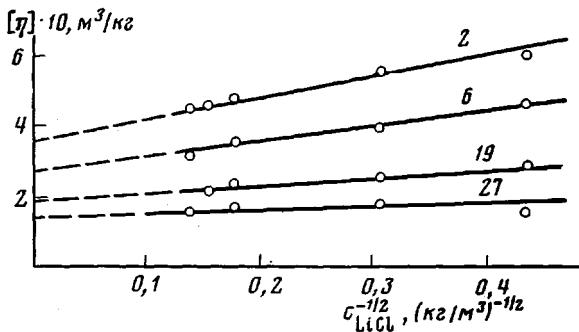


Рис. 7. Зависимость  $[\eta]$  от концентрации LiCl в DMAА

соответствует длина сегмента Куна  $A = S\lambda = 3,26\sigma^2\lambda$ , где  $\lambda = 0,62$  нм — длина мономерного звена ПФА в направлении молекулярной цепи [20]. Сравнивая теоретическое значение  $A$  с полученным выше экспериментальным  $A = 4,5$  нм, находим для степени заторможенности  $\sigma^2 = 2,24$  или  $\sigma = 1,5$  в соответствии с величинами, обсуждавшимися ранее [16].

Следует иметь в виду, что экспериментальные значения гибкости цепи ПФА, полученные как в настоящей работе, так и в работе [2], относятся к раствору полимера в DMAА с 3% добавкой LiCl, и при использовании других растворителей они могут оказаться другими. Например, это относится к DMAА с другими концентрациями LiCl.

DMAА — аprotонный растворитель, однако добавление в него LiCl (для повышения растворяющей способности и стабильности раствора) приводит к изменению гидродинамических свойств, особенно сильному при малой концентрации LiCl, когда на каждую амидную группу приходится в среднем 0,3–3 молекулы LiCl [21]. При добавлении более чем 1% LiCl ( $c_{LiCl}/c_{ам. гр} \geq 20$ ) эти изменения ослабевают, но не исчезают:  $[\eta]$  продолжает уменьшаться с увеличением содержания LiCl (табл. 3).

Таблица 3

Значения  $[\eta]$  и  $D$  для фракций ПФА в DMAА с различным содержанием LiCl при 298 К

Фракция, $\Phi_{\frac{N}{N}}$	$[\eta] \cdot 10$ , $m^3/kg$	$D \cdot 10^4$ , $m^2/c$	$[\eta] \cdot 10$ , $m^3/kg$	$D \cdot 10^4$ , $m^2/c$	$[\eta] \cdot 10$ , $m^3/kg$	$D \cdot 10^4$ , $m^2/c$	$[\eta] \cdot 10$ , $m^3/kg$	$D \cdot 10^4$ , $m^2/c$	$[\eta] \cdot 10$ , $m^3/kg$		
	$[LiCl] =$ $= 5 \text{ кг}/m^3$	$[LiCl] =$ $= 10 \text{ кг}/m^3$	$[LiCl] =$ $= 30 \text{ кг}/m^3$	$[LiCl] =$ $= 40 \text{ кг}/m^3$	$[LiCl] =$ $= 50 \text{ кг}/m^3$	$[LiCl] = \infty$					
1	6,20	—	5,60	—	4,80	0,50	4,60	0,40	4,50	0,30	3,60
3	4,75	—	4,00	0,88	3,60	0,68	—	—	3,20	—	2,70
12	2,92	—	2,48	1,20	2,38	1,08	2,16	0,71	—	—	1,90
17	1,60	1,91	1,77	—	1,70	1,28	—	—	1,53	0,97	1,40

Одновременно изменяется и  $D$ , причем так, что произведение  $[\eta] \cdot (D\eta_0)^3$  не проявляет систематического увеличения или уменьшения с ростом  $c_{LiCl}$  от 5 до 50 кг/ $m^3$ , т. е.  $M$  при этом не изменяется (что подтверждается и данными работы [5]).

Этот вывод позволяет описать понижение  $[\eta]$  с увеличением содержания LiCl в указанных пределах (рис. 7) уравнением

$$[\eta] = \text{const} + 0,224 \cdot 10^{-5} M_{SD} \cdot c_{LiCl}^{-1/2}$$

Если зависимость  $[\eta]$  от  $c_{LiCl}^{-1/2}$  остается линейной при  $c_{LiCl} > 50 \text{ кг}/m^3$ , то значения  $[\eta]_\infty = \lim_{c_{LiCl} \rightarrow \infty} [\eta]$ , отвечающие условию «бесконечного засаливания», отличаются от  $[\eta]$  в DMAА (3% LiCl) на величину  $-4,1 \cdot 10^{-7} M_{SD}$   $m^3/\text{kg}$ . Как следствие, зависимость  $(M_{SD}^2/[\eta]_\infty)^{1/2}$  от  $M_{SD}^{1/2}$  (рис. 6, прямая 3) характеризуется в 1,124 раза большим наклоном, чем  $(M_{SD}^2/[\eta]_{3\% LiCl})^{1/2}$ .

(рис. 6, прямая 2). Наклон этой зависимости равен  $\Phi_{\infty}^{-1/2} (M/LA)^{1/2}$  (уравнение (4)) и полагая неизменными  $\Phi_{\infty}$  и  $M/L$ , можно прийти к выводу, что равновесная жесткость молекулы ПФА в DMAA при условии  $c_{LiCl} \rightarrow \infty$  ( $A=3,7$  нм) на 20% ниже, чем в DMAA (3% LiCl). Соответственно при этих условиях в «сильно засоленном» DMAA степень заторможенности  $\sigma=1,3$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 98.
2. Битовская М. Г., Астапенко Э. П., Николаев В. Я., Диденко С. А., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 691.
3. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1966, с. 155.
4. Цветков В. Н. Ж. эксперим. и теор. физ., 1951, т. 21, № 6, с. 701.
5. Harwood D. D., Aoki H., Lee Y., Fellers J. F. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 7, p. 2155.
6. Цветков В. Н. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 10, с. 1575.
7. Захарова Э. Н., Роут Х. Вестник ЛГУ, 1979, № 16, с. 52.
8. Лавренко П. Н., Горбунов А. А., Уринов Э. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 231.
9. Цветков В. Н., Кленин С. И. Высокомолек. соед., 1953, т. 88, № 1, с. 49.
10. Диброва А. К., Щетинин А. М., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Химич. волокна, 1978, № 4, с. 9.
11. Yamakawa H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, № 7, p. 2843.
12. Hearst J. E., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
13. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
14. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2494.
15. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. N. Y.: Harper and Row Publ., 1971.
16. Tsvetkov V. N. Europ. Polymer J., 1976, v. 12, № 12, p. 867.
17. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. Н., Куличкина Т. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2681.
18. Benoit H. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, № 3, p. 376.
19. Shmueli U., Traub W., Rosenheck K. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 3, p. 515.
20. Northolt M. G., Aartsen J. J. Polymer Letters, 1973, v. 11, № 2, p. 333.
21. Harwood D. D., Fellers J. F. Macromolecules, 1979, v. 12, № 4, p. 693.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
4.VI.1981

## SEDIMENTATION-DIFFUSIONAL AND VISCOMETRIC STUDIES OF POLY-*m*-PHENYLENE ISOPHTHALAMIDE SOLUTIONS AND EQUILIBRIUM RIGIDITY OF ITS MOLECULES

Tsvetkov V. N., Lavrenko P. N., Pavlov G. M.,  
Bushin S. V., Astapenko E. P., Boikov A. A.,  
Shil'dyaeva N. A., Didenko S. A., Malichenko B. F.

### Summary

The translational diffusion, velocity sedimentation and viscosity of fractions of poly-*m*-phenylene isophthalamide in DMAA have been studied in the range  $M_{SD} = (4.3-305) \cdot 10^3$  for various LiCl content at temperatures 273-332 K. For solutions with 3% LiCl the equations:  $S_0 = 0.88 \cdot 10^{-15} M^{0.43} S$ ,  $D_0 = 0.71 \cdot 10^{-8} M^{0.57} m^2/S$ ,  $[\eta] = (1.30 \cdot 10^{-5} M^{0.84} m^3/kg)$  and the value of the hydrodynamic invariant  $A_0 = (3.59 \pm 0.05) \cdot 10^{-17} J \cdot grad^{-1} mol^{-1/2}$  were obtained, while  $\Delta \ln [\eta]/\Delta T = -0.0018 K^{-1}$ , the length of Kuhn segment  $A = (4.5 \pm 0.2)$  nm and degree of hindering of internal rotation  $\sigma = 1.5$ . The decrease of  $[\eta]$  observed with increasing of LiCl concentration is described by the equation:  $[\eta] = [\eta]_{\infty} + 0.224 \cdot 10^{-5} M_{SD} \cdot c^{-1/2}_{LiCl}$ . For  $c_{LiCl} \rightarrow \infty$   $A = 3.5$  nm and  $\sigma = 1.3$ .