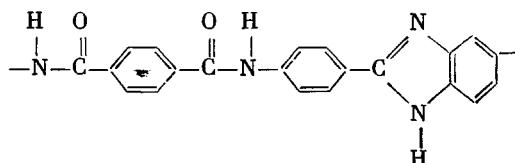


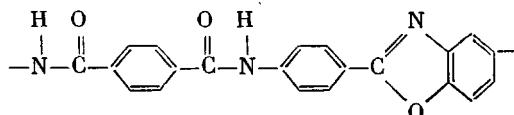
ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ И ГИБКОСТЬ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДБЕНЗОКСАЗОЛА В РАСТВОРАХ

Михайлова Н.А., Цветков В.Н., Новаковский В.Б.

Высокие термомеханические свойства материалов на основе ароматических полиамидов можно варьировать в желаемом направлении путем введения гетероциклических групп в молекулярные цепи этих полимеров [1]. Среди таких гетероциклических полимеров в последнее время стали широко использовать [2] ароматический полиамидафензимидазол (ПАБИ)



и ароматический полиамидбензоксазол (ПАБО)



Важное практическое значение этих полимеров побуждает к изучению их молекулярных характеристик. Конформационные свойства молекул ПАБИ были подробно исследованы в недавно опубликованных работах методами молекулярной гидродинамики [3] и динамооптики [4].

В данной работе представлены результаты исследований методом двойного лучепреломления в потоке и вискозиметрии растворов ПАБО.

Измерения проводили в 96%-ной серной кислоте ($\rho = 1,835 \cdot 10^3$ кг/м³, $\eta_0 = 2,2 \cdot 10^{-2}$ кг/м·с² при 294 К). Двойное лучепреломление в потоке (ДЛП) измеряли в тefлоновом цилиндрическом приборе с внутренним ротором, длина светового пучка (высота ротора) $3 \cdot 10^{-2}$ м, ширина зазора $0,33 \cdot 10^{-3}$ м. Исследовали визуальную опти-

Значения $[\eta]$, $[n]$ и $[\chi/g]$ образцов ПАБО в серной кислоте

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{мг}$	$[\eta] \cdot 10^{10}, \text{м}^4 \cdot \text{с}^2/\text{кг}^2$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^9, \text{м} \cdot \text{с}^2/\text{кг}$	$[\chi/g] \cdot 10^6, \text{с}$
1	4,00	1600	400	6,0
2	3,70	1350	365	5,3
3	3,68	1430	388	5,1
4	3,50	1340	390	5,0
5	3,30	1270	385	4,5
6	2,20	820	372	2,2
7	2,1	800	366	2,1
8	1,93	680	356	1,7
9	1,50	530	355	1,4
10	1,45	500	345	1,3
11	0,98	310	316	0,7
12	0,73	200	274	0,5
13	0,58	148	256	-
14	0,55	130	236	0,3
15	0,51	110	214	-
16	0,30	68	226	-
17	0,25	42	180	-
18	0,24	30	144	-
19	0,20	30	150	-
20	0,09	6,0	71	-
21	0,09	5,5	61	-

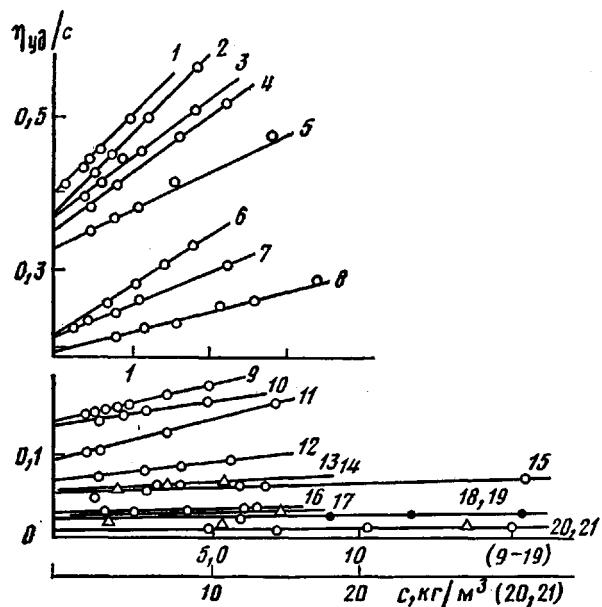


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации c для образцов ПАБО в серной кислоте. Здесь и на рис. 2–5 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

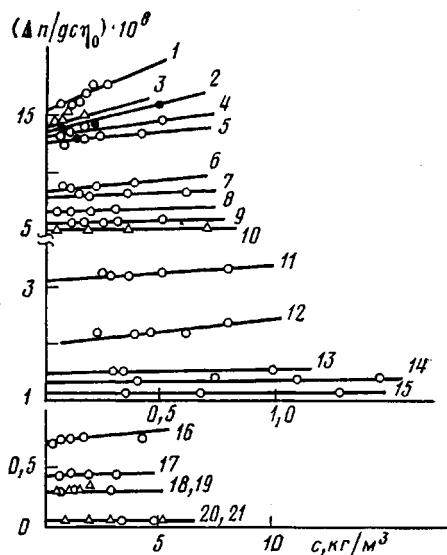


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости $\frac{\Delta n}{gc\eta_0}$ от концентрации образцов ПАБО в серной кислоте

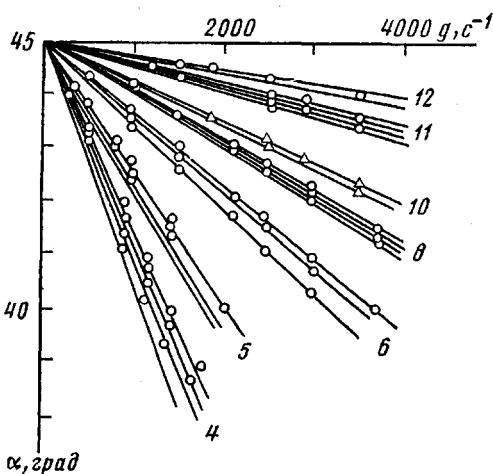


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\alpha = \pi/4 - \chi$ от градиента скорости g для некоторых образцов ПАБО в серной кислоте. Несколько кривых под одним номером соответствуют различным концентрациям

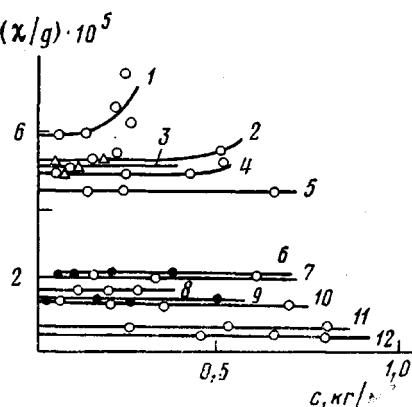


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости начальных наклонов (χ/g) прямых на рис. 3 от концентрации для растворов ПАБО в серной кислоте

ческую установку с полутеневым устройством и эллиптическим компенсатором (разность хода 0,047 длины световой волны).

Интервал измеряемых концентраций 0,03 – 30 кг/м³.

Вискозиметрические измерения проводили в капиллярном вискозиметре со временем течения растворителя при 294 К, равным 107 с.

В нашем распоряжении имелись два образца 1 и 9 (таблица), ММ которых были определены методом седиментации и диффузии в растворах ДМАА с добавкой

3% LiCl. Для образцов 1 и 9 $M = 2,4 \cdot 10^4$ и 10^4 соответственно.

Для получения образцов в широкой области M был использован метод термической деструкции, предложенный в работе [5]. Продукты гидролиза получали термической обработкой растворов двух исходных образцов 1 и 9 в H_2SO_4 . Методом термодеструкции было получено 19 образцов, различающихся значениями характеристической вязкости $[\eta]$.

На рис. 1 представлены зависимости η_{up}/c растворов ПАБО от концентрации c . Характеристические вязкости $[\eta]$, полученные экстраполяцией прямых к $c \rightarrow 0$, приведены в таблице.

Измеряемое двойное лучепреломление Δn оказалось положительным по знаку, значительным по величине и для всех растворов при всех использованных концентрациях и градиентах скорости g пропорциональным g .

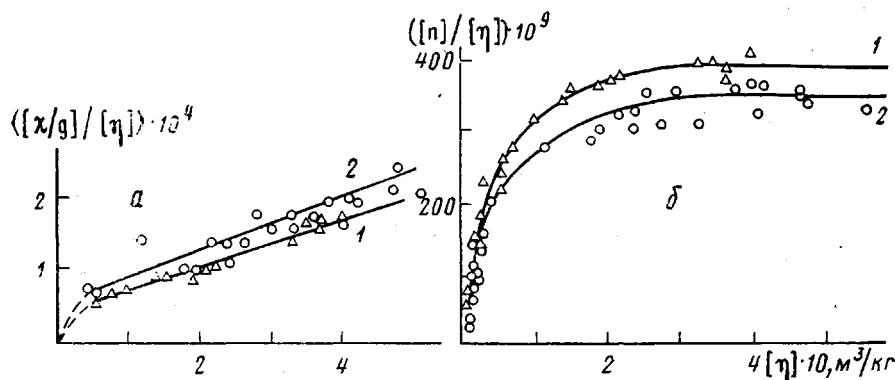


Рис. 5. Зависимости отношений $[\chi/g]/[\eta]$ (а) и $[\eta]/[\eta]_0$ (б) от $[\eta]$ для ПАБО (1) и ПАБИ (2)

С использованием наклонов зависимости Δn от g вычисляли величины $\Delta n/g\eta_0$, концентрационные зависимости которых для исследованных растворов представлены на рис. 2. Экстраполяцией прямых к $c \rightarrow 0$ определяли характеристические значения двойного лучепреломления в потоке $[\eta] = \lim_{g \rightarrow 0} (\Delta n/g\eta_0)$. В таблице представлены величины $[\eta]$ и отношения характеристических величин $[\eta]/[\eta]_0$.

Углы ориентации α в исследованном интервале значений g и c лежали в пределах $35-45^\circ$ и уменьшались пропорционально возрастанию g . Экспериментальные зависимости $\chi = 45^\circ - \alpha$ от g представлены на рис. 3. Экстраполяцией концентрационных зависимостей начальных наклонов (χ/g) к $c \rightarrow 0$ определяли характеристическое значение углов ориентации $[\chi/g]$ (рис. 4), значения которых также приведены в таблице.

На рис. 5, а представлены зависимости отношения величин $[\chi/g]/[\eta]$ от $[\eta]$ для исследованных образцов ПАБО. Здесь же для сравнения показаны значения $[\chi/g]/[\eta]$ для молекул ПАБИ, полученные в работе [4].

Величина $[\chi/g]/[\eta]$ характеризует молекулярную массу растворенных образцов

$$\frac{[\chi/g]}{[\eta]} = \frac{G\eta_0}{RT}$$

Здесь R , T имеют обычные значения, коэффициент G зависит от конформационных и гидродинамических свойств молекулярной цепи, η_0 — вязкость растворителя.

При постоянстве коэффициента G в ряду молекулярных масс и при изменении $[\eta]$ пропорционально M зависимость, представленная на рис. 5, а, должна была бы изображаться прямой, проходящей через начало координат. Фактически наблюдаемый для ПАБО ход кривой $[\chi/g]/[\eta]$ может быть объяснен тем, что зависимость $[\eta]$ от M определяется соотношением $[\eta] = K_0 M^a$, где $a > 1$, а G в области малых M возрастает с

уменьшением M . И то и другое характерно для многих жесткоцепных полимеров.

Величины $[\chi/g]/[\eta]$ для исследованных растворов ПАБО и ПАБИ близки. Небольшие их различия сводятся к тому, что при равных $[\chi/g]/[\eta]$ величины $[\eta]$ для ПАБО несколько больше, чем для ПАБИ. Иными словами, при равных M значения $[\eta]$ для образцов ПАБО несколько больше, чем для образцов ПАБИ, что может указывать на несколько большую жесткость молекул первого полимера по сравнению со вторым.

Из сопоставления данных по двойному лучепреломлению $[n]/[\eta]$ для растворов ПАБО и ПАБИ может быть оценена равновесная жесткость молекул ПАБО. На рис. 5,б представлены зависимости экспериментально определенных величин $[n]/[\eta]$ от $[\eta]$ для исследованных растворов образцов ПАБО и ПАБИ. Характер зависимости $[n]/[\eta]$ от $[\eta]$ и значения сравниваемых величин свидетельствуют о близости конформационных параметров и оптической анизотропии обеих молекулярных цепей.

Принимая предельное значение $([n]/[\eta])_{\infty}=380 \text{ нм} \text{ см}^2/\text{кг}$ для молекул ПАБО по отношению предельных величин $([n]/[\eta])_{\infty}$ сравниваемых полимерных цепей можно оценить число мономерных звеньев S в сегменте Куна A для молекул ПАБО

$$\frac{([n]/[\eta])_{\text{ПАБО}}}{([n]/[\eta])_{\text{ПАБИ}}} = \frac{S_{\text{ПАБО}}}{S_{\text{ПАБИ}}}$$

Используя значение $([n]/[\eta])_{\text{ПАБИ}}=340 \text{ нм} \text{ см}^2/\text{кг}$ и $S_{\text{ПАБИ}}=13$, получим, что $S_{\text{ПАБО}}=14,5$. Принимая длину мономерного звена на направление вытянутой цепи ПАБО $\lambda=2 \text{ нм}$, получаем величину равновесной жесткости $A=29 \text{ нм}$.

Несколько большая величина равновесной жесткости молекулярной цепи ПАБО по сравнению с величиной $A=26 \text{ нм}$ для молекул ПАБИ может быть объяснена меньшим углом ϑ , образованным двумя связями вращения, примыкающими к гетероциклу. Следуя схеме обсуждения, принятой в работе [4], можно показать, что угол ϑ для молекул ПАБО близок к 21° . Различие величин угла и связанное с ним увеличение равновесной жесткости молекул ПАБО по сравнению с ПАБИ может быть объяснено неравенством длин связей C—O ($0,135 \text{ нм}$) и C—N ($0,147 \text{ нм}$) в гетероциклах сравниваемых молекул.

Авторы благодарят А. В. Токарева за предоставленные образцы ПАБО 1 и 9, Э. П. Астапенко и А. А. Бокова за измерения их ММ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полiamиды. М.: Химия, 1975, с. 131.
2. Preston J. Liquid crystalline order in polymers. N. Y.: Acad. Press, 1978.
3. Битовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Новаковский В. Б., Бушин С. В., Диленко С. В., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1959.
4. Штениникова И. Н., Пекер Т. В., Гармонова Т. И., Колбина Г. Ф., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2510.
5. Лавренко П. Н., Окатова О. В., Мельников А. Б. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 532.

Научно-исследовательский институт
физики при Ленинградском государственном
университете им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
9.VI.1981