

УДК 541.64:539.199:535.5

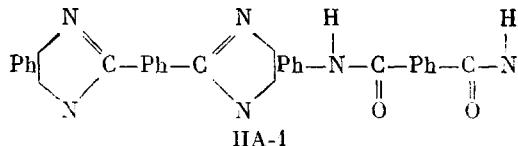
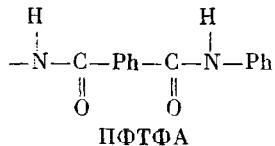
**КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИАМИДОВ  
ПО ДАННЫМ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОТОКЕ**

Погодина Н. В., Богатова И. Н., Тиканова Л. Я.,  
Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И.,  
Цветков В. Н.

Исследовано двойное лучепреломление в потоке и характеристическая ориентация в сернокислотных растворах гомологических рядов трех ароматических полиамидов. По зависимости оптического коэффициента сдвига от ММ с применением теории двойного лучепреломления червейобразных цепей определены значения структурно-конформационных параметров молекул исследованных полиамидов. Полученные результаты интерпретируются в рамках предложенных молекулярных моделей совокупным действием структурного и деформационного механизмов гибкости в цепях полиамидов.

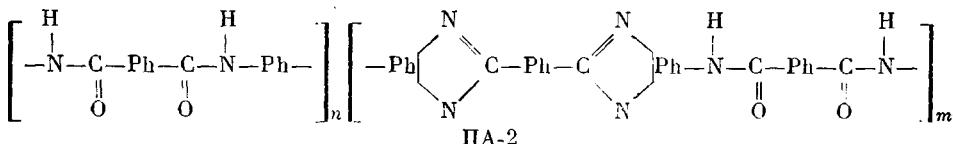
Чувствительность метода ДЛП в потоке к конформационным свойствам жесткоцепных полимеров позволяет с успехом использовать его для определения равновесной гибкости макромолекулярных цепей. Особенно информативными для анализа молекулярных структур представляются сравнительные исследования ДЛП, выполненные на образцах ароматических ПА, различающихся по структуре повторяющегося звена [1] или по характеру (*пара*- или *мета*-) включения в него ароматических циклов [2].

В настоящей работе методом ДЛП проведены сравнительные исследования сернокислотных растворов гомологических рядов трех ароматических полиамидов со следующей структурой мономерных звеньев: ароматический ПА, содержащий бензимидазольные циклы

поли-*n*-фенилентерефталамид

ПФТФА

сополимер на основе указанных полимеров



с мольным соотношением звеньев в полимерной цепи  $n:m=32,3$ .

Образцы получены методом низкотемпературной поликонденсации [3] в растворе в ДМАА с LiCl. Параметры установки по измерению ДЛП, характеристики динамооптиметров и вискозиметров, а также свойства растворителя  $H_2SO_4$  не отличались от использованных ранее и содержатся в работе [4]. Особое внимание уделяли коли-

Таблица 1

**Динамооптические характеристики молекул ПА-1 в 96%-ной серной кислоте**

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /г	$[\eta] \cdot 10^8$ , г <sup>-2</sup> ·см <sup>4</sup> ·с <sup>2</sup>	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$ , г <sup>-1</sup> см · с <sup>2</sup>	$[\chi/g] \cdot 10^5$ , с	$M \cdot 10^{-4}$
1	6,2±0,2	2300±60	370±10	21±2	6,0±1,0
2	5,0±0,2	1800±50	370±10	19±2	6,6±1,0
3	5,0±0,2	1700±50	350±10	12,5±0,5	4,4±0,5
4	4,0±0,1	1400±50	360±10	11,6±0,5	5,1±0,5
5	3,1±0,1	1100±40	350±10	6,2±0,3	3,5±0,5
6	2,0±0,1	620±20	315±10	2,4±0,1	2,1±0,2
7	1,6±0,1	450±15	280±10	1,16±0,05	1,3±0,1
8	0,69±0,04	160±10	230±10	0,42±0,03	0,76±0,1 *
9	0,60±0,03	150±10	250±10	0,40±0,03	0,66±0,08 *
10	0,41±0,03	82±5	185±10	0,38±0,03	0,49±0,05 *
11	0,20±0,01	23±1	110±5	0,13±0,01	0,30±0,03 *

\* Определены по значениям  $[\eta]$  и теоретической кривой рис. 2.

Таблица 2

**Динамооптические характеристики молекул ПФТФА и его сополимера ПА-2 в 96%-ной серной кислоте**

Полиамид	Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /г	$[\eta] \cdot 10^8$ , г <sup>-2</sup> ·см <sup>4</sup> ·с <sup>2</sup>	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$ , г <sup>-1</sup> см · с <sup>2</sup>	$[\chi/g] \cdot 10^5$ , с	$M \cdot 10^{-4}$
ПФТФА	1'	11,0±0,50	4900±200	440±20	34±4	5,4±1,00
	2'	9,6±0,30	4200±200	430±20	28±3	5,1±0,80
	3'	8,2±0,20	3500±100	430±20	22±2	4,7±0,50
	4'	7,7±0,30	3200±100	410±10	19±2	4,3±0,50
	5'	7,1±0,20	3000±100	420±20	16±1	3,9±0,30
	6'	5,4±0,20	2200±60	400±10	9,6±0,5	3,1±0,20
ПА-2	1	6,9±0,20	3000±100	420±20	16±1	4,0±0,50
	2	6,7±0,20	2800±100	400±10	11,7±0,50	3,0±0,20
	3	6,5±0,20	2750±80	420±20	12,2±0,50	3,3±0,20
	4	6,2±0,20	2600±70	430±20	11,5±0,50	3,2±0,20
	5	4,4±0,10	1650±50	370±10	5,6±0,30	2,2±0,20
	6	3,3±0,10	1200±50	380±10	3,9±0,10	2,1±0,20
	7	1,8±0,10	620±20	340±10	1,3±0,10	1,3±0,10
	8	1,20±0,06	380±15	320±10	0,78±0,05	1,1±0,10
	9	1,20±0,07	360±15	310±10	0,70±0,05	1,0±0,10
	10	0,78±0,05	200±10	270±10	0,90±0,05	0,62±0,06 *
	11	0,42±0,03	78±3	190±10	0,48±0,05	0,41±0,05 *
	12	0,37±0,03	62±2	170±10	0,47±0,01	0,37±0,05 *
	13	0,24±0,02	40±2	170±10	0,25±0,01	0,28±0,03 *
	14	0,18±0,01	26±1	150±10	0,10±0,01	0,23±0,03 *
	15	0,14±0,02	13±1	100±5	0,050±0,005	0,20±0,03 *

\* Определены по значениям  $[\eta]$  и теоретической кривой рис. 2.

чественному измерению углов ориентации  $\frac{\pi}{4}-\chi$ , чему способствовало применение фотоэлектрической методики с использованием модуляции эллиптической поляризации света [5, 6].

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости начальных наклонов ( $\chi/g$ ) от угла ориентации  $\chi$  (где  $g$  — градиент скорости) для исследованных образцов. Экстраполяционные кривые рис. 1 позволяют надежно определить значения характеристической ориентации  $[\chi/g]$ . Последние используются для оценки ММ трудно растворимых ароматических ПА, к которым неприменимы традиционные методы определения ММ. Характеристические значения вязкости  $[\eta]$ , ориентации  $[\chi/g]=\frac{\Delta n}{\Delta \tau}$  =  $\lim_{g \rightarrow 0} (\chi/g)$ , ДЛП  $[n]=\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \frac{c}{gc\eta_0}$ , а также оптические коэффициенты сдвига  $\frac{\Delta n}{\Delta \tau}=\frac{\Delta n}{g(\eta-\eta_0)}$  полученные экстраполяцией измеряемых величин к  $c \rightarrow 0$ , представлены

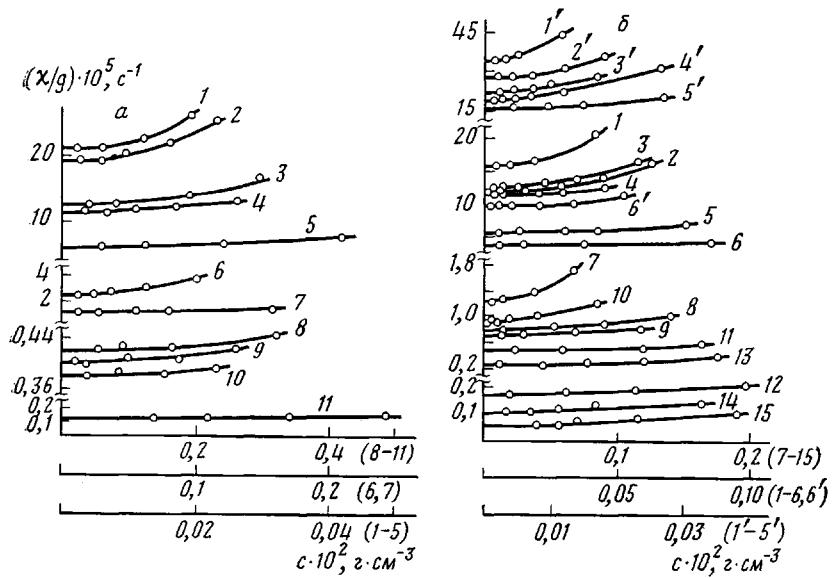


Рис. 1. Зависимость начальных наклонов  $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$  угла  $\chi$  от концентрации  $c$  для ПА-1 (а), а также для ПА-2 (1-15) и ПФТФА (1'-6') (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 2

в табл. 1 и 2. Здесь  $\eta_0$  и  $\eta$  — вязкости растворителя и раствора;  $\Delta n$  — величина ДЛП;  $\pi/4 - \chi$  — угол, образуемый оптической осью раствора с направлением потока.

Полученные значения  $[\eta]$  и  $[\chi/g]$  были использованы для определения ММ исследуемых ПА по следующему уравнению при  $G=0,63$  [7]:

$$M = [\chi/g]RT/G[\eta]\eta_0 \quad (1)$$

Как подробно изложено в работе [4], коэффициент  $G$  полидисперсного образца определяется средним значением величины  $\frac{[\chi/g]/[\eta]}{M}$ . Отношение  $[\chi/g]/[\eta]$  изменяется пропорционально  $M$ . При этом с изменением конформации полимерной цепи от протекаемого гауссова клубка до прямого стержня характер усреднения  $M$  изменяется от средневесового к  $z$ -среднему [4]. Поэтому обнаруживаемое в эксперименте для всех жесткоцепных полимеров постоянство коэффициента  $G$  в высокомолекулярной области и его возрастание в низкомолекулярной [4, 8-12] есть проявление нестабильности характера усреднения ММ, входящей в уравнение (1). Из сказанного следует, что определяемые по характеристической ориентации и уравнению (1) ММ для образцов с  $[\eta] > 1 \cdot 10^2$  г·см<sup>-3</sup> близки к средневесовым.

Полученные значения ММ для исследованных ПА представлены точками на рис. 2 в зависимости от  $[\eta]$ . Обработка данных рис. 2 с применением гидродинамических теорий червеобразных цепей [13, 14] показывает, что в высокомолекулярной области экспериментальные зависимости  $[\eta]=f(M)$  соответствуют теоретическим кривым для червеобразной цепи с гидродинамическим диаметром  $d=(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$  см, длиной сегмента Куна  $A=(170 \pm 30) \cdot 10^{-8}$  см, ММ единицы длины  $M_L=18,8$  а.е.м. для молекул ПА-1 и  $A=(300 \pm 50) \cdot 10^{-8}$  см,  $M_L=18,3$  а.е.м. для молекул ПФТФА и ПА-2. Для исследованных полиамидов с  $[\eta] < 1 \cdot 10^2$  г·см<sup>-3</sup> величины  $M$ , представленные в табл. 1 и 2, были вычислены по значениям  $[\eta]$  с использованием теоретических кривых рис. 2. Таким образом, при интерпретации зависимости оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta t$  от ММ использовали средневесовые или близкие к ним средневязкостные ММ.

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости величины  $\Delta n/\Delta t$  от  $M$  для изученных ПА. Как и для других жесткоцепных полимеров, величина  $\Delta n/\Delta t$  на рис. 3 постоянна лишь в области достаточно больших  $M$ , тогда как с уменьшением  $M$  отношение  $\Delta n/\Delta t$  резко падает, имея тенденцию обратиться в нуль при  $M \rightarrow 0$ . Как отмечалось ранее [8, 15], такой характер изменения оптических свойств  $\Delta n/\Delta t=f(M)$  жесткоцепных полимеров отражает изменение конформации их молекул с уменьшением  $M$ .

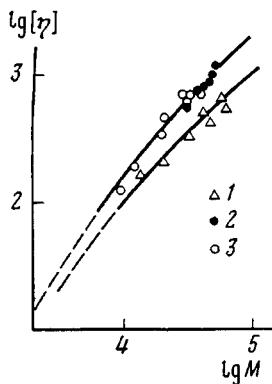


Рис. 2

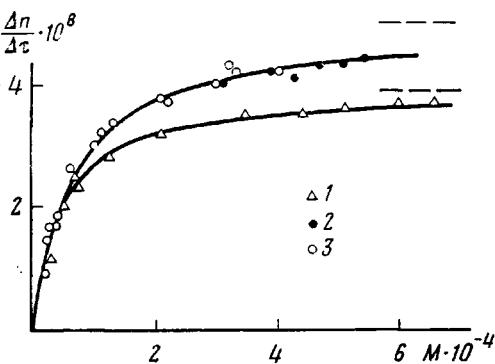


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от ММ исследованных ПА в логарифмическом масштабе. Здесь и на рис. 3 и 4: 1 – ПА-1, 2 – ПФТФА, 3 – ПА-2. Сплошные кривые построены по теории работ [13, 14]

Рис. 3. Экспериментальная зависимость  $\Delta n/\Delta\tau$  от  $M$  для исследованных ПА в серной кислоте

от гауссова клубка до прямого «стержня». При этом теоретическая зависимость  $\Delta n/\Delta\tau = f(M)$  для кинетических жестких червеобразных цепей подчиняется [15] линейному соотношению

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta\tau}\right)^{-1} = (B\beta A)^{-1} + \frac{M_L}{B\beta} M^{-1}, \quad (2)$$

где  $B = (4\pi/45) kT$  ( $n^2 + 2/n$ ) $^2/n$  – оптический коэффициент. По наклону линейной зависимости  $(\Delta n/\Delta\tau)^{-1}$  от  $M^{-1}$  определяется оптическая анизотропия единицы длины  $\beta$ , а по отсекаемому на оси ординат отрезку – длина сегмента Куна  $A$  молекулярной цепи.

На рис. 4 экспериментальные данные для исследованных ароматических полиамидов представлены в координатах  $\left(\frac{\Delta n}{\Delta\tau}\right)^{-1} = f(M^{-1})$ . При этом в линейном построении рис. 4 используются лишь результаты, полученные в той области ММ, для которой применение формулы (1) с постоянным значением  $G=0,63$  было обосновано. Как отмечалось выше, характеризуемые таким образом ММ близки к средневесовым. Аппроксимация данных рис. 4 по методу наименьших квадратов прямолинейными зависимостями приводит к предельному значению оптического коэффициента сдвига в гауссовой области  $\left(\frac{\Delta n}{\Delta\tau}\right)_\infty = (390 \pm 30) \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см} \cdot \text{с}^2$  и к величинам структурно-конформационных параметров  $A = (235 \pm 25) \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ,  $\beta = (21 \pm 3) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  для молекул ПА-1, а также к значениям  $\left(\frac{\Delta n}{\Delta\tau}\right)_\infty = (500 \pm 40) \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см} \cdot \text{с}^2$ ,  $A = (370 \pm 40) \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ,  $\beta = (17 \pm 2) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$  для молекул ПФТФА и ПА-2. Полученные значения длины сегмента Куна цепей исследованных ПА разумно коррелируют с оценкой жесткости по вязкостным данным рис. 2 и могут быть сопоставлены с молекулярными структурами этих полимеров.

Согласно принципу аддитивности гибкостей, сформулированному ранее [1], число  $S$  повторяющихся звеньев в сегменте Куна полимерной цепи можно вычислить из общего соотношения

$$\frac{1}{S} = \sum_{i=1}^n \frac{K_i}{S_i}, \quad (3)$$

в котором суммируются все параметры гибкости  $1/S_i$ , вносимые различными элементами периода идентичности (повторяющегося звена) цепи. Здесь  $K_i$  – число структурных элементов цепи в периоде идентичности,

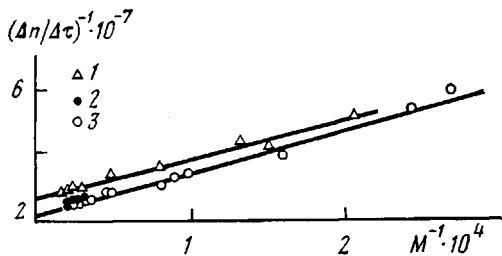


Рис. 4. Зависимость  $(\Delta n/\Delta \tau)^{-1}$  от  $M^{-1}$  для исследованных ПА в серной кислоте. Прямые проведены по методу наименьших квадратов

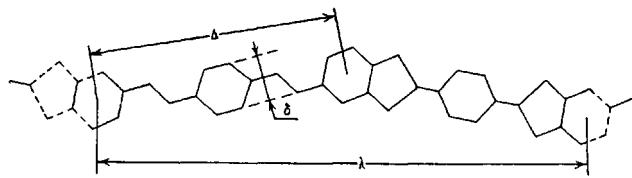


Рис. 5. Период идентичности молекулярной цепи ПА-1.  $\delta=2,4 \cdot 10^{-8}$ ,  $\Delta=12,6 \cdot 10^{-8}$ ,  $\lambda=25 \cdot 10^{-8}$  см

с которыми связан  $i$ -й механизм гибкости,  $n$  — общее число структурных и деформационных механизмов в повторяющемся звене. Вклад каждого параметра гибкости  $1/S_i$  в первом приближении может быть учтен по формуле (4), если моделировать каждый  $i$ -й структурный элемент системой взаимно-нормальных виртуальных связей  $\delta$  и  $\Delta$ , из которых вращение возможно только вокруг первой [16]

$$S_i = \sigma^2 \left\{ \left( \frac{\delta_i}{\Delta_i} \right)^2 + \frac{1 + \cos \vartheta_i}{1 - \cos \vartheta_i} \right\} / \left\{ \cos \frac{\vartheta_i}{2} + \frac{\delta_i}{\Delta_i} \sin \vartheta_i \right\}^2 \quad (4)$$

Здесь  $\sigma$  — параметр заторможенности вращения;  $S_i$  — число звеньев длиной  $\Delta_i$ , составляющих сегмент Куна, если в цепи действует только один  $i$ -й механизм гибкости;  $\vartheta_i$  — угол между соседними связями вращения, образующийся в результате действия  $i$ -го механизма гибкости.

Применимально к периоду идентичности полиамида ПА-1 (рис. 5) имеем  $i=1$  — структурный механизм, вызванный наличием бензимидазольного цикла, изменяющего направление оси вращения цепи на угол  $\vartheta_1=30^\circ$  без какого-либо ее смещения  $\delta=0$  [10, 2], при этом число бензимидазольных циклов в периоде идентичности  $K_1=2$ ;  $i=2$  — структурный механизм, обусловленный неравенством валентных углов амидной группы, изменяющий направление цепи на угол  $\vartheta_2=6-12^\circ$  [17], параметр  $\delta/\Delta=0,2$  для амидной группы [2],  $K_2=2$ ;  $i=3$  — деформационный механизм, связанный с тепловой деформацией амидной группы,  $K_3=2$ .

Использование соотношения (4) приводит к значению параметра гибкости, вносимого структурным механизмом имидазольного цикла  $S_1^{-1}=-1/(15\sigma^2)$  [2], а также структурным и деформационным механизмами амидной группы  $S_2^{-1}+S_3^{-1}=1/(53\sigma^2)$  [4]. Число звеньев в сегменте Куна полиамида ПА-1 определяется соотношением (3) и составляет  $S_{\text{ПА-1}} \approx 6\sigma^2$ . С учетом длины проекции периода идентичности на направление цепи  $\lambda=\Delta \cos 10^\circ=25 \cdot 10^{-8}$  см (рис. 5) получаем теоретическое значение длины сегмента Куна ПА-1  $A_t=150\sigma^2 \cdot 10^{-8}$  см. Сравнение этой величины с экспериментальными данными по равновесной жесткости из результатов ДЛП для ПА-1  $A_s=235 \cdot 10^{-8}$  см приводит к разумной величине параметра заторможенности вращения в цепи ПА-1  $\sigma=1,25$ .

Вычисления работы [4], аналогичные только что проделанным, дают теоретическое значение параметра жесткости цепи ПФТФА  $S_{\text{ПФТФА}}=26,5\sigma^2$ , где  $S$  — число звеньев в сегменте Куна ПФТФА, длина каждого из которых в направлении цепи  $\lambda \approx 13 \cdot 10^{-8}$  см. Рассчитанное значение  $S=26,5\sigma^2$  соответствует длине сегмента Куна ПФТФА  $A_t=360\sigma^2 \cdot 10^{-8}$  см.

Введение в цепь ПФТФА 3% ПА-1 приводит к незначительному снижению равновесной жесткости цепи сополимера ПА-2  $A_t \approx 340\sigma^2 \cdot 10^{-8}$  см, лежащему в пределах погрешности эксперимента. Сопоставление экспериментальных данных по равновесной жесткости молекул ПФТФА и его сополимера ПА-2  $A_s = 370 \cdot 10^{-8}$  см с теоретической величиной  $A_t = 350\sigma^2 \cdot 10^{-8}$  см показывает, что соответствие между ними имеет место в предположении практически полной свободы вращения в полимерной цепи  $\sigma = 1.03$ . Это означает, что гибкость цепи ПФТФА и его сополимера ПА-2 не может быть исчерпана действием только двух рассмотренных механизмов. Возможно, что существенную роль в формировании конформационных свойств их молекул играет некоторая дефектность молекулярной структуры. Последняя может определяться как присутствием амидных групп в *цис*-конформации, так и конкретными условиями химического синтеза ПА.

Полученные результаты показывают, что анизотропия единицы длины молекул ПА-1  $\beta = 21 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> несколько превышает соответствующее значение для цепи ПФТФА и его сополимера ПА-2  $\beta = 17 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>. Эти различия могут быть объяснены присутствием в цепи ПА-1 оптически анизотропных бензимидазольных циклов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. Н., Куличихина Т. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2681.
- Погодина Н. В., Цветков В. Н., Старченко Л. В., Колот В. Н., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 799.
- Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970, с. 113.
- Погодина Н. В., Богатова И. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 7, с. 1405.
- Пеньков С. Н., Степаненко В. З. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 14, № 4, с. 156.
- Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1326.
- Chaeffey C. E. J. Chim. Phys., 1966, v. 63, № 1, p. 1379.
- Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances Polymer Sci., 1981, v. 39, p. 98.
- Цветков В. Н., Михайлова Н. А., Новаковский В. Б., Волохина А. В., Раскина А. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1028.
- Штеникова 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. 2540.
- Погодина Н. В., Старченко Л. В., Поживилко К. С., Калмыкова В. Д., Куличихина Т. А., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2185.
- Погодина Н. В., Старченко Л. В., Хрусталев А. З., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2057.
- Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 128.
- Yamakawa H., Yoshizaki T. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 633.
- Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1571.
- Benoit H. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, № 3, p. 376.
- Schmueli U., Traub W., Rosenheck K. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 3, p. 515.

Научно-исследовательский институт физики  
при Ленинградском государственном  
университете

Поступила в редакцию  
2.IV.1985

#### CONFORMATIONAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF SOME AROMATIC COPOLYAMIDES MOLECULES FROM THE FLOW BIREFRINGENCE DATA

Pogodina N. V., Bogatova I. N., Tikanova L. Ya., Kalmykova V. D.,  
Volokhina A. V., Kudryavtsev G. I., Tsvetkov V. N.

#### Summary

Flow birefringence and characteristic orientation in sulfuric acid solutions of homologous ranges of three aromatic polyamides have been studied. The values of the structure-conformational parameters of molecules of polyamides under study are determined from the dependence of the shear optical coefficient using the theory of birefringence of persistent chains. The obtained results are explained in the framework of proposed molecular models by the simultaneous action of the structural and deformational mechanisms of flexibility in polyamides chains.