

УДК 541.64:539.199:546.34

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА  
В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ И ВЛИЯНИЕ  
НА НИХ ХЛОРИДА ЛИТИЯ**

Лавренко П. Н., Астапенко Э. П., Бушин С. В., Окатова О. В.

Исследованы скоростная седиментация, поступательная диффузия и вязкость растворов поли-*m*-фениленизофталамида в ДМАА в диапазоне  $M=(4,2-230)\cdot 10^3$ . Получены уравнения  $[\eta]=0,0956\cdot M^{0,65}$ ,  $D=1,13\cdot 10^{-4} M^{-0,56}$  и  $S_0=1,72\cdot 10^{-15} M^{0,44}$ . Гидродинамический инвариант равен  $A_0=3,4\cdot 10^{-10}$  эрг·град $^{-1}$ ·моль $^{-1/2}$ . Добавление к ДМАА 3% LiCl приводит к повышению  $[\eta]$ , понижению величины  $\eta_0 D$  и парциального удельного объема и увеличению примерно на четверть ММ. Последнее говорит в пользу сольватации LiCl макромолекулами и их набухания. Однако при этом конформация макромолекулы существенно не изменяется. Длина сегмента Куна равна  $A=40\pm 8$  Å.

Исследование гидродинамических свойств поли-*m*-фениленизофталамида (ПФА) в растворе в ДМАА+3% LiCl показало [1], что равновесная жесткость молекул ПФА в этом растворителе характеризуется длиной статистического сегмента Куна  $A_{LiCl}=45$  Å, а сами гидродинамические характеристики существенно зависят от концентрации LiCl. Так, значение характеристической вязкости  $[\eta]$  ПФА в ДМАА при добавлении LiCl сначала резко возрастает, а по достижении концентрации  $c_{LiCl}\geqslant 0,05-0,1$ % начинает уменьшаться, приближаясь к насыщению [1, 2].

Добавление LiCl в ДМАА может влиять и на экспериментально определяемые значения ММ. Существуют две точки зрения на возможный результат такого влияния. По данным, полученным методом светорассеяния [3], для ПФА значение ММ понижается при добавлении LiCl, насыщаясь при  $c_{LiCl}\geqslant 4\%$ , что связывают с ассоциацией молекул ПФА в чистом ДМАА. И наоборот, в работе [4] на основе данных, полученных методом приближения к седиментационному равновесию, констатируют увеличение ММ полиамида при добавлении к ДМАА хлорида лития, объясняя это (предсказанный ранее в работах [5, 6]) избирательной сольватацией хлорида лития макромолекулами. Причем комплексы ПФА – LiCl – ДМАА разрушаются при температурах 100–140°, выше которых величина  $[\eta]$  перестает зависеть от содержания LiCl [7].

С целью изучения конформации молекул ПФА в ДМАА и влияния добавления LiCl в ДМАА на молекулярные характеристики ПФА в настоящей работе выполнено исследование в чистом ДМАА (без добавления соли) скоростной седиментации, диффузии и вязкости образцов и фракций ПФА, исследованных ранее методами в ДМАА+3% LiCl [1].

Методы синтеза образцов и получения фракций ПФА описаны в работе [1]. В качестве растворителя использовали ДМАА квалификации х. ч. с плотностью при 26°  $\rho_0=0,940$  г·см $^{-3}$ , вязкостью  $\eta_0=1,02\cdot 10^{-2}$  г·см $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$  и показателем преломления  $n_e=1,4365$ . Растворы готовили при комнатной температуре в течение 3 сут. Некоторые фракции (из изученных ранее) не исследовали из-за неполной растворимости в чистом ДМАА.

Экспериментальные условия изучения диффузии, седиментации и измерения характеристических вязкостей были тождественны описанным ранее в работе [1]. Коэффициенты седиментации не зависели от скорости вращения ротора ультрацентрифуги.

На рис. 1 представлена временная зависимость величины  $\omega^{-2} \lg(x/x_0)$  (где  $x$  и  $x_0$  – абсциссы максимума седиментационной кривой в моменты времени  $t$  и  $t=0$ ,  $\omega$  – угловая скорость вращения ротора), полученная для

**Гидродинамические характеристики ПФА в ДМАА при 299° К**

Фракция *, №	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_{LiCl}}{M_{SD}}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^2/\text{г}$	$\frac{[\eta] LiCl}{[\eta]}$	$S_0 \cdot 10^{13}, \text{ с}$	$kS \cdot 10^{-2}, \text{ см}^2/\text{г}$	$D \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	$\Delta n/\Delta c, \text{ см}^2/\text{г}$	$A_0 \cdot 10^{10}, \text{ эрг} \cdot \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$
2	230	1,27	2,8	1,71	3,9	5,8	1,1	0,20	3,26
5	200	1,04	2,5	1,69	3,6	—	1,2	0,22	3,15
10	156	0,91	2,1	1,63	3,5	—	1,5	0,22	3,73
7	151	1,08	2,3	1,47	3,4	—	1,5	0,22	3,75
9	131	1,12	2,0	1,63	3,0	3,8	1,5	0,21	3,39
11	131	1,02	1,9	1,54	3,2	—	1,6	0,22	3,45
6	121	1,53	2,2	1,64	2,7	—	1,5	0,23	3,48
12	116	1,07	1,8	1,62	2,9	—	1,6	0,22	3,27
16 **	116	1,00	2,3	1,17	3,2	—	1,8	0,21	3,95
13	109	1,08	1,7	1,59	2,8	—	1,7	0,25	3,31
17	87	1,29	1,7	1,47	2,6	3,3	1,9	0,20	3,49
21	74	1,02	1,6	1,21	2,3	—	2,1	0,22	3,44
24	65	1,07	1,2	1,52	2,1	—	2,1	0,25	3,07
25	61	1,13	1,1	1,59	2,2	—	2,4	—	3,22
20	60	1,34	1,3	1,27	2,3	2,0	2,5	0,23	3,50
19	55	1,48	1,5	1,59	1,8	—	2,1	0,23	3,15
22	54	1,34	1,1	1,74	2,2	1,7	2,7	0,21	3,42
31	46	1,02	0,87	1,59	1,8	—	2,6	0,22	2,92
33	46	0,90	0,92	1,27	1,8	1,5	2,5	0,24	2,94
26	44	1,51	0,92	1,46	1,9	—	2,8	0,27	3,27
27	41	1,38	0,86	1,85	2,0	—	3,1	0,22	3,43
46 **	35	—	0,72	—	1,8	—	3,3	0,24	3,23
29	34	1,46	0,89	1,44	1,7	—	3,3	0,21	3,47
32	31	1,41	0,88	1,11	1,6	—	3,4	0,20	3,39
34	23	1,62	0,73	1,23	1,7	—	4,6	0,21	4,01
38	16	1,49	0,59	1,13	1,4	—	5,7	0,19	4,00
41	14	0,82	0,38	1,24	1,0	—	4,9	0,22	2,83
39	12	1,64	0,50	1,06	1,4	0,8	7,4	—	4,55
43	4,2	1,80	0,19	1,32	0,6	—	9,0	0,14	2,78

\* Номера фракций те же, что и в работе [1].

\*\* Исходные нефракционированные образцы ПФА.

Примечание. В получении экспериментальных данных принимали участие М. А. Безрукова и С. С. Коркош.

9-й фракции в растворе с концентрацией  $c=0,0401 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  при разных частотах вращения ротора. Прямолинейность и параллельность этих зависимостей указывают на отсутствие влияния давления, 10–80 атм, развиваемого в кювете ультрацентрифуги, на рассчитываемый из наклона этой зависимости коэффициент седиментации  $S$  и на отсутствие необходимости экстраполяции значений  $S$  к атмосферному давлению. Для семи фракций ПФА на рис. 2 представлена экстраполяция значений  $S$  к  $c=0$  в координатах, отвечающих уравнению  $S^{-1}=S_0^{-1}(1+k_{sc})$ . Значения константы седиментации  $S_0=\lim_{c=0} S$  и концентрационного параметра этой зависимости  $k_s$  приведены в таблице. Среднее значение отношения  $k_s/[\eta]=1,7 \pm 0,2$ , характерное для клубкообразных макромолекул, было использовано при расчете  $S_0$  для остальных фракций.

Коэффициенты диффузии  $D$  зависят от концентрации значительно слабее, чем коэффициенты седиментации. Для наиболее высокомолекулярной 2-й фракции зависимость  $D$  от концентрации (рис. 2, кривая 2) описывается уравнением  $D=D_0[1+k_D(c_1+c_2/2)]$  (под раствор с концентрацией  $c_1$  подслаивали раствор с концентрацией  $c_2$ ) со значениями  $D_0=-1,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $k_D=4,4 \cdot 10^2 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Для фракций с меньшими ММ при экспериментальных значениях  $c/2=0,02 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  отличие  $D_0$  от  $D$  не превышало 4%, т. е. лежало в пределах погрешности определения  $D$  и потому его не учитывали.

Для 2-й фракции по уравнению  $A_2=(k_s+k_D+\bar{v})/2M$  (где  $\bar{v}$  – парциальный удельный объем) был рассчитан второй вириальный коэффициент  $A_2$ . Его значение, равное 0,002, близко к значению  $0,0018 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

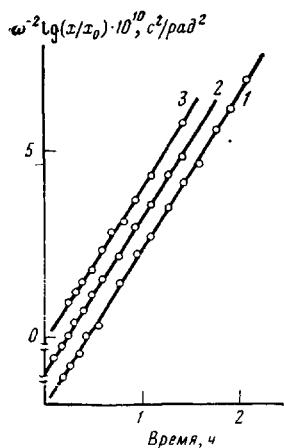


Рис. 1

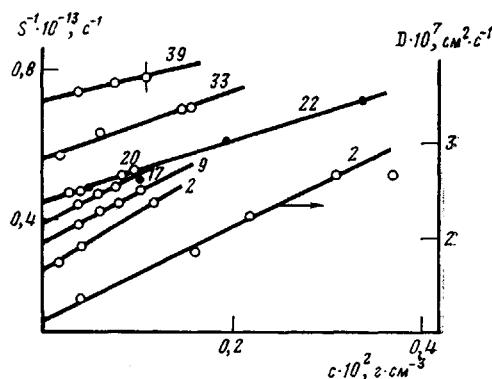


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\omega^{-2} \lg(x/x_0)$  от времени для 9-й фракции ПФА в ДМАА при частоте вращения ротора ультрацентрифуги  $n \cdot 10^{-4} = 3$  (1), 4 (2) и 5 об/мин (3)

Рис. 2. Зависимость  $1/S$  и  $D$  от концентрации для фракций ПФА в ДМАА. Номера у кривых соответствуют обозначениям фракций в таблице

$\cdot \text{г}^{-2}$ , полученному для раствора в ДМАА+3% LiCl [1]. По значению площади, ограниченной диффузионной кривой, рассчитали инкремент показателя преломления. Его среднее значение для ПФА в ДМАА, равное  $(\Delta n/\Delta c)_e = 0,22 \pm 0,02 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , больше, чем в ДМАА+3% LiCl [1] (в соответствии с тем, что показатель преломления ДМАА меньше), но меньше, чем определенное рефрактометрически в работе [3] для ПФА в ДМАА значение  $\Delta n/\Delta c = 0,245 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Парциальный удельный объем  $\bar{v}$  определен пикнометрически. Ниже представлены изменения плотности раствора ПФА при  $25^\circ$  в ДМАА

$c \cdot 10^2, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	0,050	0,070	0,082	0,100	0,150	0,193	0,232
$(\rho - \rho_0) \cdot 10^4, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	2,6	2,7	3,3	4,5	6,6	8,6	7,5
$c \cdot 10^2, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	0,250	0,285	0,295	0,335	0,410	0,523	
$(\rho - \rho_0) \cdot 10^4, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	10,5	10,5	11,0	11,3	17,1	20,9	

### В ДМАА + 3% LiCl

$c \cdot 10^2, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	0,120	0,395	0,475	0,520	0,595	0,800	0,863
$(\rho - \rho_0) \cdot 10^4, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	4,0	12,0	15,0	15,0	18,5	26,3	26,0

Видно, что плотность раствора увеличивается с концентрацией ПФА в ДМАА быстрее, чем в ДМАА+3% LiCl. Из этих данных методом наименьших квадратов рассчитали множитель плавучести Архимеда  $1 - \bar{v} \rho_0 = (\rho - \rho_0)/c$  и значение  $\bar{v}$ . В ДМАА  $1 - \bar{v} \rho_0 = 0,380$  и  $\bar{v} = 0,66 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . В ДМАА+3% LiCl  $\bar{v} = 0,71 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  [1]. Качественно подобное влияние добавления LiCl на величину  $\bar{v}$  ПФА отмечено и в ДМФА [8].

Значения  $[\eta]$  для ПФА в ДМАА значительно меньше, чем в ДМАА+3% LiCl. Этот факт не связан с деструкцией макромолекул. На рис. 3 представлена зависимость приведенной вязкости  $\eta_{ud}/c$  от  $c$  для 2-й фракции ПФА в ДМАА+3% LiCl (кривая 2) и результаты вискозиметрического исследования одного исходного раствора ПФА в ДМАА (кривая 1) и при добавлении в него LiCl (темные точки на кривой 2). Совпадение положения темных и светлых точек на кривой 2 свидетельствует об отсутствии деструкции и иллюстрирует обратимое увеличение  $[\eta]$  в ДМАА с добавлением LiCl, не зависящее от того, растворен ли ПФА в исходном состоянии в ДМАА или в ДМАА+3% LiCl.

Добавление LiCl в ДМАА приводит также к снижению величины  $\eta_0 D$ , т. е. к увеличению характеристического значения коэффициента поступательного трения  $[f] = kT/D\eta_0$ , в ~1,2 раза. В то же время характе-

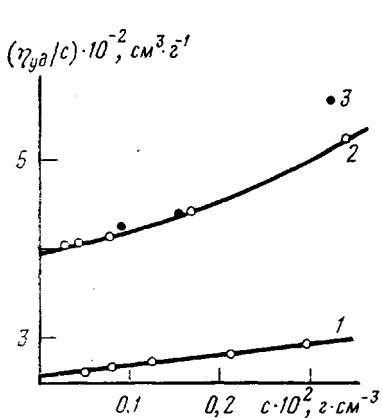


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{sp}/c$  от концентрации для 2-й фракции ПФА в ДМАА + 3% LiCl (2); кривые (1, 3) — то же для растворов, полученных из одного исходного раствора в ДМАА после добавления в него ДМАА (1) или LiCl (3)

Рис. 4. Зависимость  $[\eta]/M^{0.5}$  от  $M^{0.5}$  для ПФА в ДМАА + 3% LiCl (1) [1] и в ДМАА (2), для ПЭТФ (3) [13] и ПДМС (4) [14]

ристическое значение коэффициента седиментации, равное  $[S] = S_0 \eta_0 / (1 - \bar{v} \rho_0)$ , в пределах экспериментальной погрешности не изменяется, и составляет в среднем  $[S]_{LiCl} / [S] = 1.04$ . Поскольку  $[S] \sim M/f$ , это значит, что увеличение  $f$  при добавлении LiCl приблизительно пропорционально росту массы макромолекулы ПФА.

ММ рассчитывали по уравнению Сведберга  $M_{sd} = (RT / (1 - \bar{v} \rho_0)) (S_0 / D)$ . Полученные значения  $M_{sd}$  в среднем в 1,24 раза меньше значений  $M_{LiCl}$ , вычисленных таким же способом по данным в ДМАА + 3% LiCl (таблица). Подобное увеличение  $M$  для ПФА в ДМАА при добавлении LiCl можно объяснить сольватацией, поскольку достаточно прочное ассоциирование каждой амидной группой цепи ПФА одного иона  $Cl^-$  привело бы к увеличению ММ в 1,3 раза. Другими словами, экспериментальные данные свидетельствуют в пользу предположения, высказанного в работах [5, 9], о том, что ион  $Cl^-$  в растворе полиамида ассоциирован с протоном амидной группы, тогда как катион  $Li^+$  ассоциирован прежде всего с карбонильным кислородом ДМАА. Из этого следует, что если в ДМАА масса единицы длины цепи ПФА  $M_L = 19,12$  дальтон/ $\text{\AA}$ , то в ДМАА + 3% LiCl в результате сольватации она в 1,24 раза больше.

Гидродинамический инвариант Цветкова — Кленина, определяемый уравнением  $A_0 = (D\eta_0 / T) (M[\eta]/100)^{1/2}$  и для ПФА в ДМАА в среднем по 28 фракциям, равный  $(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$ , в пределах погрешности определения совпадает со значением  $A_0 = (3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$  эрг·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/2</sup>, рассчитанным для тех же фракций ПФА в ДМАА + 3% LiCl.

Зависимости  $[\eta]$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ),  $D$  ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) и  $S_0$  ( $c$ ) ПФА в ДМАА при 26° от  $M_{sd}$  в логарифмическом масштабе аппроксимируются прямыми, которые описываются следующими уравнениями Марка — Куна:

$$[\eta] = 0,0956 \cdot M^{0.85}, \quad D = 1,13 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0.56}, \quad S_0 = 1,72 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0.44}$$

Для представленного в таблице набора фракций ПФА также методом наименьших квадратов по данным работы [1] рассчитаны параметры уравнений Марка — Куна для ПФА в ДМАА + 3% LiCl, которые отличаются от приведенных в работе [1] из-за меньшего числа использованных данных. Для ДМАА + 3% LiCl при 25°  $[\eta]_{LiCl} = 0,017 \cdot M_{LiCl}^{0.82}$

$$D_{LiCl} = 0,55 \cdot 10^{-4} \cdot M_{LiCl}^{-0.56}, \quad (S_0)_{LiCl} = 0,68 \cdot 10^{-15} \cdot M_{LiCl}^{0.44}$$

Истинная масса макромолекулы (без сольватированных ионов) связана со значением  $[\eta]_{LiCl}$  уравнением

$$[\eta]_{LiCl} = 0,040 \cdot M^{0.76}$$

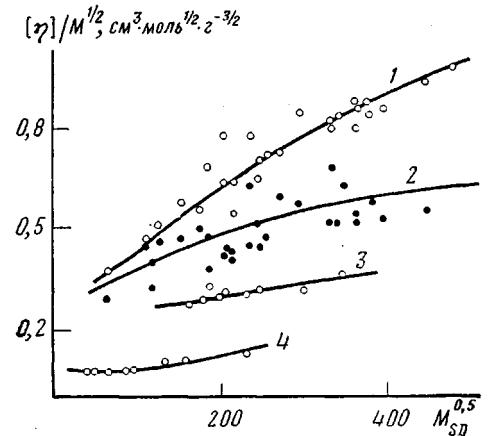


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $[\eta]/M^{0.5}$  от  $M^{0.5}$  для ПФА в ДМАА + 3% LiCl (1) [1] и в ДМАА (2), для ПЭТФ (3) [13] и ПДМС (4) [14]

Повышенные значения показателей степени ( $>0,5$ ) в этих уравнениях обусловлены протекаемостью макромолекул и (или) влиянием объемных эффектов. Промежуточное положение ПФА между типичными гибкоцепными и жесткоцепными полимерами не позволяет исключать из рассмотрения ни того, ни другого.

На наличие термодинамического набухания макромолекул ПФА в ДМАА указывает, например, снижение величины  $[\eta]$  на 15% при ухудшении термодинамического качества растворителя (при добавлении осадителя — диоксана — в отношении 7:3) для фракций 2 и 7 при отсутствии такого для низкомолекулярной 38-й фракции. В ДМАА+3% LiCl эффекты исключенного объема еще более выражены, о чем свидетельствуют более высокие значения  $[\eta]$ ,  $[f]$  и показателя степени в уравнении для  $[\eta]$ , хотя с этим выводом и не согласуется равенство показателей степени в полученных уравнениях для  $S_0$  и  $D$  и примерное равенство вторых вироальных коэффициентов для 2-й фракции в этих двух растворителях.

Если отнести отклонение показателей степени в уравнениях Марка — Куна от 0,5 целиком к влиянию объемных эффектов (пренебречь протекаемостью) и рассчитать длину статистического сегмента Куна из построения Штокмайера — Фиксмана [10] зависимости  $[\eta]/M^{0,5}$  от  $M^{0,5}$  (рис. 4, кривая 2), то это приводит, как было отмечено в работе [11], к сильно заниженным размерам макромолекул,  $A_\eta=15 \text{ \AA}$ . Значение  $A_\eta$  отвечает коэффициенту заторможенности внутримолекулярного вращения в цепи ПФА  $\sigma<1$ , что лишено физического смысла. К тому же характер этой зависимости для ПФА существенно отличается от наблюдавшегося для типичных гибкоцепных полимеров в этой же области ММ.

На рис. 4 для сравнения даны построения зависимости  $[\eta]/M^{0,5}$  от  $M^{0,5}$  для ПФА в ДМАА+3% LiCl и в ДМАА, а также для ПЭТФ [12] и ПДМС [13]. В области малых ММ для типично гибкоцепных полимеров, ПДМС и ПЭТФ, наклоны этих зависимостей малы или, отсутствуя в области малых ММ («квазидеальная» система), увеличиваются с ростом ММ в соответствии с теориями объемных эффектов [14], т. е. наблюдается выпуклость в сторону оси абсцисс.

Напротив, для гидродинамически протекаемых макромолекул характерно уменьшение наклона с ростом ММ, т. е. выпуклость кривой зависимости  $[\eta]/M^{0,5}$  от  $M^{0,5}$  в обратную сторону, вверх. Это и наблюдается экспериментально для ПФА (кривые 1, 2), т. е. характер отклонения от гауссовой, вызванный влиянием объемных эффектов, отличается от отклонения, обусловленного изменением протекаемости молекул с увеличением ММ.

Таким образом, сравнение гидродинамических свойств ПФА в ДМАА со свойствами других полимеров подтверждает сделанный ранее в работе [1] вывод о значительной протекаемости молекул ПФА. Об этом свидетельствуют и достаточно высокие значения  $[\eta]$  растворов низкомолекулярных фракций, и температурные изменения значения  $[\eta]$ , представленные ниже для фракции 2 и образца 16 ПФА в ДМАА:

$T, \text{ K}$	283	298	313	333	339	363
$[\eta] \text{ (фракция 2)}$	2,97	2,80	—	—	2,65	—
$[\eta] \text{ (образец 16)}$	1,52	1,50	1,41	1,36	—	1,29

Изменения значения  $[\eta]$  с температурой характеризуются отрицательным температурным коэффициентом, равным  $\Delta \ln[\eta]/\Delta T = -0,0022$ , что более свойственно протекаемым макромолекулам. Подобные значения  $\Delta \ln[\eta]/\Delta T$  от  $-0,0013$  до  $-0,0022$  были получены [1] для растворов ПФА в ДМАА+3% LiCl, несколько большие по абсолютной величине ( $-0,0051$ ) для ПФА в ДМАА [15], однако все они отрицательны.

Логично поэтому при характеристике равновесной жесткости молекул ПФА использовать теории поступательного трения червеобразных цепей [16, 17]. На рис. 5 представлена зависимость  $[S]$  от  $M^{0,5}$  для ПФА в ДМАА, в пренебрежении объемными эффектами отвечающая уравнению

$$[S] = (N_A P_\infty)^{-1} (M_L/A)^{0,5} M^{0,5} + (M_L/3\pi N_A) [\ln(A/d) - \gamma]$$

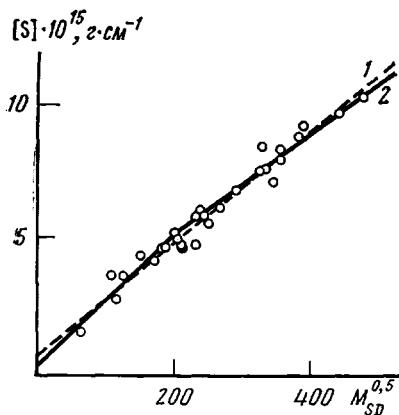


Рис. 5

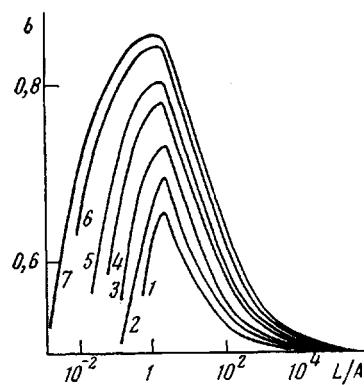


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость  $[S]$  от  $M^{0.5}$  для ПФА в ДМАА (точки); 1 – линейная аппроксимация согласно теории [16], 2 – теоретическая зависимость, построенная согласно теории [18] для червеобразной цепи с параметрами  $A=30 \text{ \AA}$ ,  $d=3 \text{ \AA}$  и  $\epsilon=0,12$

Рис. 6. Теоретическая зависимость параметра  $b$  уравнения  $D=K_p M^{-b}$  для сфероцилиндрической модели от относительной длины сфероцилиндра  $L/A$  при относительном значении диаметра  $d/A=0,1$  (1), 0,06 (2), 0,03 (3), 0,01 (4), 0,005 (5), 0,001 (6) и 0,0005 (7), рассчитанная согласно теориям работ [17, 20]

Здесь  $N_A$  – число Авогадро,  $d$  – гидродинамический поперечник цепи. Из наклона прямой 1 на рис. 5 и отсекаемого на оси ординат отрезка, рассчитанных с помощью метода наименьших квадратов, при  $P_\infty=5,11$  и  $M_L=19,12$  дальтон/ $\text{\AA}$  для ПФА в ДМАА определены значения  $A=48 \text{ \AA}$  и  $d=2,2$  при  $\gamma=1,056$  [17] или  $d=1,5 \text{ \AA}$  при  $\gamma=1,43$  [16].

Для ПФА в ДМАА+3% LiCl подобный расчет по данным работы [1] при использовании значений  $[S]_{\text{LiCl}}$  и истинных значений  $M_{SD}$  для 28 перечисленных в таблице фракций ПФА приводит к  $A_{\text{LiCl}}=50 \text{ \AA}$  и  $d=0,7 \text{ \AA}$ . Из сопоставления  $A=48 \text{ \AA}$  и  $A_{\text{LiCl}}=50 \text{ \AA}$  следует, что по седиментационно-диффузионным данным равновесная жесткость молекул ПФА в растворе с ДМАА практически не изменяется при добавлении 3% LiCl.

Для учета возможного влияния объемных эффектов на невозмущенные размеры макромолекул целесообразно проанализировать экспериментальные данные в рамках теории Грея – Блумфельда – Хирста [18], развитой для червеобразных цепей с объемным набуханием в термодинамически хороших растворителях. На рис. 5 (кривая 2) представлена теоретическая зависимость  $[S]$  от  $M^{0.5}$ , рассчитанная согласно работе [18], для цепи с  $A=30 \text{ \AA}$ ,  $d=3 \text{ \AA}$  и с численным значением термодинамического параметра этой теории  $\epsilon=0,12$  (с максимальным учетом объемных эффектов, предполагающих непротекаемость молекул высокомолекулярных

фракций ПФА, когда  $[S] \sim M^{\frac{1-\epsilon}{2}}$ ). Учет объемных эффектов (кривая 2) приводит к большему в 2 раза и более разумному значению поперечника цепи ПФА при несколько меньшем значении  $A$ . Однако разброс экспериментальных точек на рис. 5 не позволяет отдать предпочтение какой-либо одной кривой. Остается заключить, что для ПФА в ДМАА значение  $A$  лежит в пределах  $30\text{--}48 \text{ \AA}$ , т. е. принять  $A=40\pm8 \text{ \AA}$ .

Подчеркнем, что значение  $\epsilon=0,12$  рассчитано в предположении, что эффекты исключенного объема ответственны за отличие показателя степени  $1-b$  в уравнении Марка – Куна от значения 0,5, характерного в  $\theta$ -условиях для непротекаемых клубкообразных макромолекул. Для проверки справедливости такого предположения для ПФА в ДМАА было выполнено определение теоретических значений  $b$  в рамках модели червеобразного сфероцилиндра [17, 20]. Вычисленные значения параметра  $b$  представлены графически на рис. 6 в зависимости от  $L/A$  при различных значениях  $d/A$ . Согласно рис. 6 (кривая 1), при  $d/A=0,1$  даже для наиболее высокомолекулярных фракций ПФА, для которых  $L/A=200\text{--}400$ , зна-

чение  $b=0,5$  не достигается, макромолекулы еще протекаемы. Максимально достижимое теоретическое значение  $b=0,52$ , т. е.  $1-b=0,48$  и  $\varepsilon=0,08$ . Это значит, что принятое выше значение  $\varepsilon=0,12$ , при котором вычислено  $A=30 \text{ \AA}$ , представляет максимальный учет возможного влияния объемных эффектов на размеры молекул ПФА в DMAA.

Коэффициент заторможенности вращения в цепи ПФА, отвечающий полученным значениям  $A$ , рассчитан по формуле  $\sigma=(A/A_f)^{0,5}$ . Здесь  $A_f$  — значение  $A$  при полностью свободном внутримолекулярном вращении. Используя значение  $A_f=20,2 \text{ \AA}$  [1], для ПФА в DMAA получаем  $\sigma=1,4 \pm 0,1$ . Аналогичные значения  $\sigma$  были получены для многих других полиамидов [19].

Таким образом, добавление 3% LiCl приводит к изменению гидродинамических свойств ПФА в DMAA (увеличению  $[\eta]$ , понижению  $\eta_0 D$  и  $\bar{v}$ ) и увеличению примерно на четверть массы макромолекулы. Последнее свидетельствует в пользу сольватации хлорида лития макромолекулами и их набухания. Однако при этом конформация макромолекул — конформация протекаемого гауссова клубка — существенно не изменяется.

Авторы благодарят В. Н. Цветкова за ценные замечания и дискуссию и О. И. Микрюкову за выполнение вычислений на ЭВМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Павлов Г. М., Бушин С. В., Астапенко Э. П., Бойков А. А., Шильдзеева Н. А., Диденко С. А., Маличенко Б. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2343.
2. Harwood D. D., Fellers J. F. Macromolecules, 1979, v. 12, № 4, p. 693.
3. Harwood D. D., Aoki H., Lee Y., Fellers J. F., White J. L. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 7, p. 2155.
4. Иовлева М. М., Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2092.
5. Bello J., Haas D., Bello H. R. Biochemistry, 1966, v. 5, № 8, p. 2539.
6. Panar M., Beste F. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1401.
7. Васильева Н. В., Прозорова Г. Е., Щегтинин А. М., Диброва А. К., Голенченко В. А., Куличихин В. Г., Папков С. П. Хим. волокна, 1976, № 2, с. 53.
8. Некрасов И. К. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1707.
9. Шэфган Дж. Р., Бэйр Т. И., Беллоу Дж. В., Кволек С. Л., Морган П. В., Панар М., Циммерман Дж. В. кн.: Сверхвысокомодульные полимеры. Л.: Химия, 1983.
10. Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, v. 1, p. 137.
11. Битовская М. Г., Астапенко Э. П., Николаев В. Я., Диденко С. А., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 691.
12. Wallach M. L. Makromolek. Chem., 1967, B. 103, S. 19.
13. Bianchi U., Dalpiaz M., Patrone E. Makromolek. Chem., 1964, B. 80, S. 112.
14. Fixman M. J. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, № 9, p. 1656; 1962, v. 36, № 12, p. 3123.
15. Диброва А. К., Щегтинин А. М., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Хим. волокна, 1978, № 4, с. 9.
16. Hearst J. E., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
17. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
18. Gray H. B., Bloomfield V. A., Hearst J. E. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 1493.
19. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2171; 1983, т. 25, № 8.
20. Norisuye T., Motowoka M., Fujita H. Macromolecules, 1979, v. 12, № 2, p. 320.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26.XI.1984

#### HYDRODYNAMIC PROPERTIES AND CONFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF POLY-*m*-PHENYLENISOPHTHALAMIDE IN DIMETHYL ACETAMIDE AND LITHIUM CHLORIDE EFFECT ON THEM

Lavrenko P. N., Astapenko E. P., Bushin S. V., Oxatova O. V.

#### S u m m a r y

The velocity sedimentation, translational diffusion and viscosity of poly-*m*-phenylenisophthalamide solutions in DMAA have been studied in the  $M=(4.2-230) \cdot 10^3$  range. The equations:  $[\eta]=0.0956 \cdot M^{0.65}$ ,  $D=1.13 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0.56}$  and  $S_0=1.72 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0.44}$  are derived. The hydrodynamic invariant  $A_0$  is equal to  $3.4 \cdot 10^{-10} \text{ erg grad}^{-1} \text{ mol}^{-1/2}$ . The addition of 3% of LiCl to DMAA results in increase of  $[\eta]$ , decrease of the  $(\eta_0 D)$  value and of partial specific volume and enhancing of MM ( $\sim 25\%$ ). The last fact confirms the solvation of LiCl by macromolecules and their swelling. The conformation of macromolecules does not change essentially and the length of the Kuhn segment is equal to  $40 \pm 8 \text{ \AA}$ .