

УДК 541.64 : 532(77+13)

**ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ  
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ  
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ**

Новаковский В. Б., Стрелина И. А.

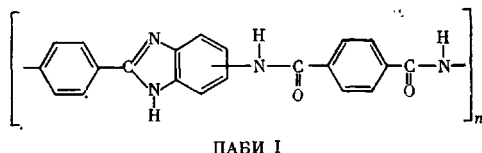
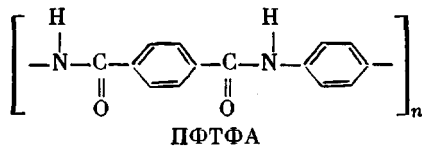
Исследована зависимость характеристической вязкости ряда ароматических полиамидов и поли-*n*-фениленоксадиазола в серной кислоте от температуры. Для всех полиамидов характерно большое по величине отрицательное значение температурного коэффициента вязкости, что интерпретируется как результат увеличения равновесной гибкости, обусловленной деформацией амидных групп в процессе теплового движения. Показано, что температурный коэффициент вязкости возрастает с увеличением ММ изученных полимеров.

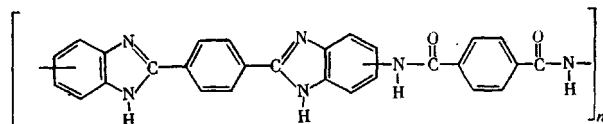
Температурная зависимость характеристической вязкости жесткоцепных полимеров изучалась в ряде работ. Главными объектами исследований в них служили производные целлюлозы [1-3], а также полибутилизотиоцианат (ПБИЦ) [4] в различных органических растворителях. Было установлено, что для жесткоцепных полимеров характерно большое по величине отрицательное значение температурного коэффициента вязкости

$$\delta = \frac{\Delta \ln[\eta]}{\Delta T}. \quad \text{По мнению авторов, падение характеристической вязкости}$$

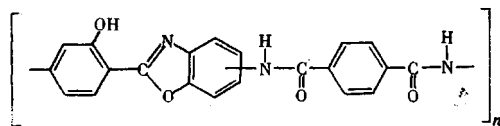
жесткоцепных полимеров с ростом температуры обусловлено снижением скелетной жесткости их цепей и соответствующим изменением длины сегмента К<sub>уна</sub> А [5]. Подобная температурная зависимость [η] была обнаружена и для представителей другого класса жесткоцепных полимеров — ароматических полиамидов [6, 7], однако сведения эти крайне ограничены и авторы связывают такую зависимость с действием различных механизмов [7]. Исследование температурной зависимости [η] широкого круга жесткоцепных полимеров различной структуры может послужить основой для уточнения вклада деформационного механизма гибкости в равновесные свойства полимерных цепей.

Была измерена характеристическая вязкость [η] образцов поли-*n*-фенилтеререфтамида (ПФТФА), поли-*n*-оксифенилбензоксазолтеререфтамида (ПОФБТ), двух типов полиамидбензимидазолов (ПАБИ I и ПАБИ II) с одним и двумя имидазольными циклами в периоде идентичности соответственно, сополимера ПФТФА с 3% ПАБИ II и поли-*n*-фениленоксадиазола (ПФОД) в концентрированной (96%) серной кислоте в интервале 293–333 К.

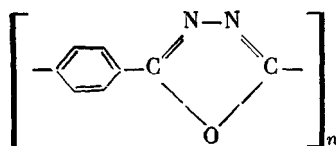




ПАБИ II



ПОФБТ



ПФОД

Для ПФТФА, ПАБИ I и ПФОД измерения проводили при двух указанных значениях температуры, для остальных полимеров через каждые десять градусов. Все измерения выполнялись в капиллярном вискозиметре со временем течения растворителя  $\tau_0=140$  с при 293 и  $\tau_0=53$  с при 333 К. Для контроля за отсутствием термодеструкции применяли следующую методику: вначале измеряли  $\eta_{уд}=\tau/\tau_0-1$  при минимальной температуре, затем температуру последовательно повышали до максимальной, после чего повторяли измерение  $\eta_{уд}$  при минимальной температуре. Во всех случаях контрольное значение  $\eta_{уд}$  в пределах погрешности совпадало с первоначальным. Затем раствор разбавляли и аналогичные измерения проводили при следующей концентрации  $c$ . При расчете  $\eta_{уд}/c$  учитывали изменение концентрации с температурой. Систематического изменения константы Хаггинса  $K_X$  с температурой обнаружено не было, значения  $K_X$  лежат в пределах 0,35–0,55. Погрешность определения  $[\eta]$  составляла 3–5%.

Зависимость  $\eta_{уд}/c$  от  $c$  для некоторых образцов приведена на рис. 1. Результаты выполненных измерений представлены в табл. 1, где даны значения  $[\eta]_{293}$ ,  $[\eta]_{333}$ ,  $\Delta[\eta]$ , относительного изменения вязкости  $\Delta[\eta]/[\eta]_{293}$  и  $M_\eta$ , полученные для наиболее высокомолекулярных образцов каждого из исследованных полимеров. Значения  $M_\eta$  были определены по экспериментальным значениям  $[\eta]$  при 293 К и уравнениям Марка – Куна, приведенным в работах [8–11]. Из данных табл. 1 видно, что для всех исследованных образцов характеристическая вязкость с повышением температуры уменьшается. Исключением является ПФОД, для которого незначительное увеличение  $[\eta]$  с ростом температуры сравнимо по величине с погрешностью эксперимента. Для остальных образцов изменение  $[\eta]$  существенно превышает погрешность эксперимента, и для ПОФБТ, и сополимера ПФТФА с ПАБИ II относительное изменение вязкости  $\Delta[\eta]/[\eta]_{293}$  достигает 25–30%. При неизменной ММ (а в данном случае

Таблица 1

Значения  $[\eta]$  при 293 и 333 К,  $\Delta[\eta]/[\eta]_{293}$ ,  $M_\eta$ ,  $\delta$  и процентного содержания амидных групп для наиболее высокомолекулярных образцов исследованных полимеров

| Полимер                   | $[\eta] \cdot 10^{-2}$ ,<br>см <sup>3</sup> /г |           | $\Delta[\eta]/[\eta]_{293}$ | $M_\eta \cdot 10^{-3}$ | $-\frac{\Delta \ln [\eta]}{\Delta T} \cdot 10^2$ | Содержание амидных групп, % |
|---------------------------|--|-----------|-----------------------------|------------------------|--|-----------------------------|
|                           | при 293 К                                      | при 333 К |                             |                        |  |                             |
| ПФТФА                     | 11,0   | 8,8       | 0,2                         | 64                     | 0,55   | 100                         |
| Сополимер<br>ПФТФА с ПАБИ | 7,2  | 5,0       | 0,3                         | 40                     | 0,9  | 98                          |
| ПОФБТ                     | 8,4  | 6,2       | 0,26                        | 35                     | 0,75   | 67                          |
| ПАБИ I                    | 4,4  | 3,6       | 0,18                        | 40                     | 0,5  | 67                          |
| ПАБИ II                   | 6,1  | 5,6       | 0,09                        | 61                     | 0,25   | 40                          |
| ПФОД                      | 1,65   | 1,7       | 0                           | 20                     | 0  | 0                           |

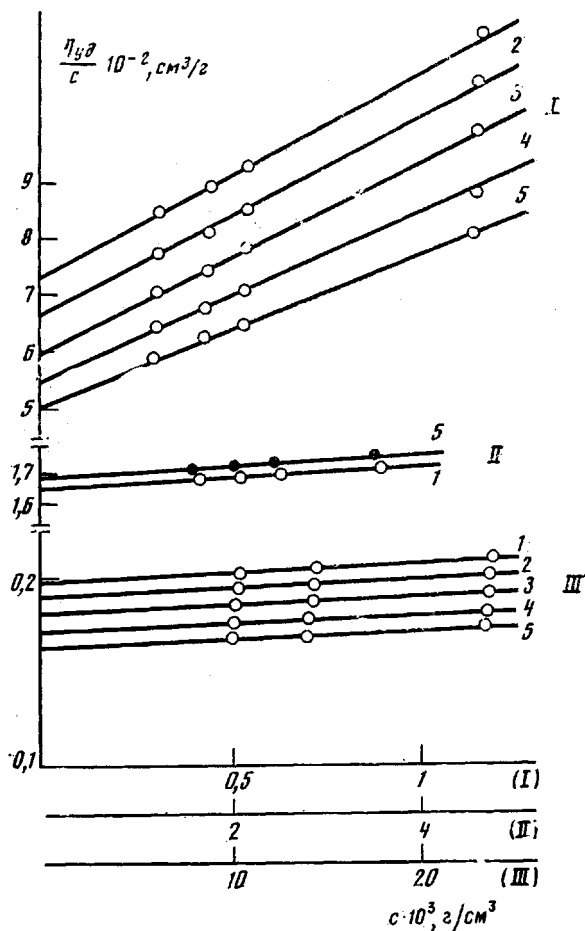


Рис. 1. Зависимость  $\eta_{уд}/c$  от  $c$  образцов сополимера ПФТФА с ПАБИ II (I), ПФОД (II) и ПОФБТ (III) в серной кислоте при  $T=293$  (1), 303 (2), 313 (3), 323 (4) и 333 К (5)

термодеструкции полимеров не происходило) снижение характеристической вязкости может быть обусловлено увеличением равновесной гибкости молекулярных цепей.

В работе [12] дано детальное рассмотрение возможных структурных и деформационных механизмов гибкости ароматических полиамидов. Деформационный механизм связан с нарушением компланарности амидной группы в процессе теплового движения и, следовательно, его вклад в равновесную гибкость с ростом температуры должен увеличиваться. При одной и той же контурной длине полимерной цепи  $L$  изменение характеристической вязкости должно быть тем больше, чем больше число амидных групп приходится на единицу длины цепи. В табл. 1 приведено процентное содержание амидных групп в цепи для всех исследованных полимеров (за 100% принята одна амидная группа на фенил). Видно, что несмотря на некоторый разброс экспериментальных данных, относительное изменение характеристической вязкости  $\Delta[\eta]/[\eta]_{293}$  при снижении процентного содержания амидных групп уменьшается, и для ПФОД, у которого амидные группы отсутствуют  $\Delta[\eta] \approx 0$ . Этот вывод хорошо согласуется с литературными данными для ПБИЦ [4], основная цепь которого состоит только из амидных групп. При увеличении температуры с 288 до 363 К, его характеристическая вязкость уменьшается почти вдвое. Полученные значения температурного коэффициента вязкости  $\delta = \Delta \ln [\eta] / \Delta T$  разумно коррелируют с опубликованными ранее данными для ароматических полиамидов [6] и ПБИЦ в различных растворителях [4].

В том случае, если изменение характеристической вязкости с темпе-

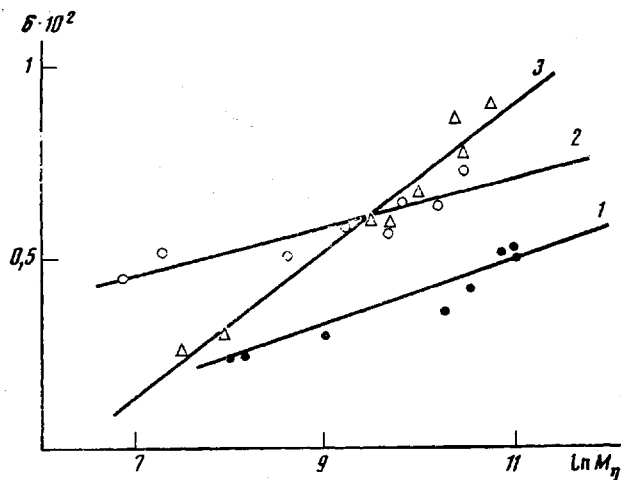


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента вязкости  $\delta = \Delta \ln [\eta] / \Delta T$  от  $\ln M_\eta$  образцов ПФТФА (1), ПОФБТ (2) и сополимера ПФТФА с ПАБИ II (3)

ратурой обусловлено только изменением равновесной жесткости, зависимость  $[\eta]$  от  $M$  при различных температурах может быть использована для количественной оценки изменения равновесной жесткости. С этой целью была измерена характеристическая вязкость гомологических рядов образцов ПФТФА, ПОФБТ и сополимера ПФТФА с ПАБИ II при различных температурах. Установлено, что у всех образцов, включая самые низкомолекулярные, изменение  $[\eta]$  значительно превышает погрешность

Таблица 2

Значения  $[\eta]$  при 293 и 333 К,  $M_\eta$  и температурного коэффициента вязкости образцов ПФТФА, ПОФБТ и сополимера ПФТФА с ПАБИ II в серной кислоте, а также относительное изменение длины сегмента Куна  $\Delta A/A$  при увеличении температуры с 293 до 333 К

| Полимер                         | $M_\eta \cdot 10^{-3}$ | $[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3/\text{г}$ |           | $-\delta \cdot 10^2$ | $\Delta A/A$ |
|---------------------------------|------------------------|---|-----------|----------------------|--------------|
|                                 |                        | при 293 К                                     | при 333 К |                      |              |
| ПФТФА                           | 64                     | 11  | 8,8       | 0,55                 | 0,17         |
|                                 | 59                     | 9,6   | 8,0       | 0,52                 |              |
|                                 | 54                     | 9,0   | 7,6       | 0,51                 |              |
|                                 | 40                     | 6,6   | 5,8       | 0,42                 |              |
|                                 | 29                     | 4,9   | 4,6       | 0,34                 |              |
|                                 | 8,5                    | 1,24  | 1,1       | 0,31                 |              |
|                                 | 3,5                    | 0,65  | 0,59      | 0,48                 |              |
|                                 | 3,0                    | 0,53  | 0,48      | 0,24                 |              |
| ПОФБТ                           | 35,4                   | 8,4   | 6,2       | 0,75                 | 0,3          |
|                                 | 28,4                   | 6,5   | 5,1       | 0,65                 |              |
|                                 | 18,5                   | 4,0   | 3,1       | 0,64                 |              |
|                                 | 17                     | 3,8   | 3,0       | 0,56                 |              |
|                                 | 10,7                   | 2,15  | 1,7       | 0,59                 |              |
|                                 | 5,9                    | 1,1   | 0,9       | 0,5                  |              |
|                                 | 4,5                    | 0,2   | 0,16      | 0,51                 |              |
|                                 | 1,0                    | 0,12  | 0,1       | 0,46                 |              |
| Сополимер<br>ПФТФА с<br>ПАБИ II | 40                     | 7,2   | 5,0       | 0,9                  | 0,25         |
|                                 | 38                     | 7,0   | 5,1       | 0,8                  |              |
|                                 | 33                     | 6,0   | 4,2       | 0,89                 |              |
|                                 | 23                     | 4,3   | 3,3       | 0,66                 |              |
|                                 | 16,6                   | 3,1   | 2,4       | 0,6                  |              |
|                                 | 13                     | 1,9   | 1,5       | 0,6                  |              |
|                                 | 2,0                    | 0,27  | 0,24      | 0,32                 |              |
|                                 | 1,7                    | 0,20  | 0,18      | 0,25                 |              |

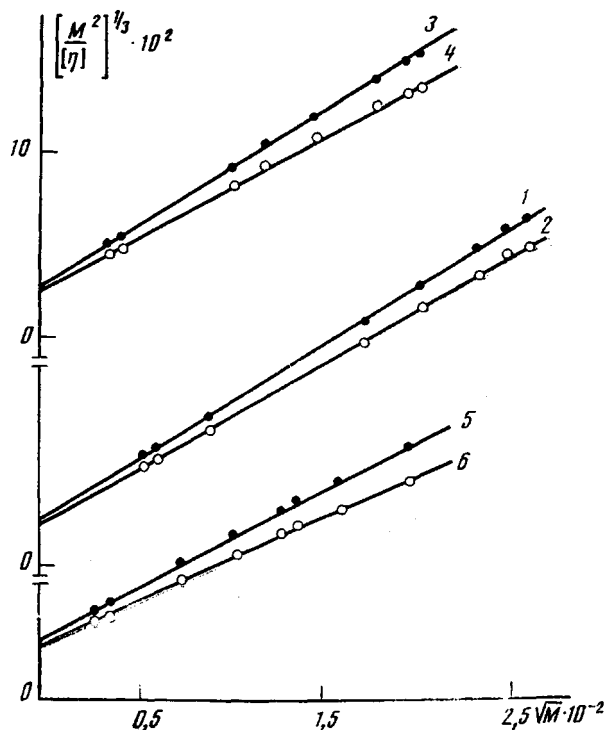


Рис. 3. Зависимость  $(M^2/[\eta])^{1/2}$  от  $M^{1/2}$  при 333 (1, 3, 5) и 293 К (2, 4, 6) образцов ПФТФА (1, 2), сополимера ПФТФА с ПАБИ II (3, 4) и ПОФБТ (5, 6) в серной кислоте

эксперимента. При этом для всех исследованных полимеров температурный коэффициент вязкости в гомологическом ряду не остается постоянным, а монотонно возрастает с увеличением  $M$ . Зависимость  $\Delta \ln [\eta]/\Delta T$  от  $\ln M$  для трех исследованных гомологических рядов представлена на рис. 2. В табл. 2 приведены значения  $[\eta]$  при 293 и 333 К,  $\Delta \ln [\eta]/\Delta T$  и  $M_n$ , которые были определены аналогично описанному выше.

Полученные экспериментальные данные использовали для построения зависимости  $(M^2/[\eta])^{1/2}$  от  $M^{1/2}$ , предложенной в работе [13]. В соответствии с теорией характеристической вязкости персистентных цепей [14], по наклону этой зависимости может быть найдена длина сегмента Куна  $A$  по формуле

$$A = \frac{M_L}{\Phi_\infty^{1/2}} \left/ \left[ \frac{\Delta(M^2/[\eta])^{1/2}}{\Delta M^{1/2}} \right]^2 \right. \quad (1)$$

где  $M_L$  — молекулярный вес единицы длины цепи,  $\Phi_\infty$  — константа Флори. Величина  $A$ , определяемая по формуле (1), зависит от используемого значения  $\Phi_\infty$ ; в работе [5] подробно обсуждалось несовпадение значений равновесной жесткости, полученных из вязкостных и диффузионных данных. Однако для определения относительного изменения жесткости выбор значения  $\Phi_\infty$  несуществен и  $\Delta A/A$  будет пропорционально квадрату изменения наклона данной зависимости при любом значении  $\Phi_\infty$ . На рис. 3 представлена зависимость  $(M^2/[\eta])^{1/2}$  от  $M^{1/2}$  для трех исследованных гомологических рядов при различных температурах. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые как при 293, так и при 333 К. Значения  $\Delta A/A$ , рассчитанные по наклону прямых 1–6 приведены в табл. 2. Из данных таблицы следует, что если изменение характеристической вязкости происходит только за счет изменения равновесной жесткости, то длина сегмента Куна уменьшается на 20–30%. В соответствии с принципом аддитивности гибкостей на такую же величину возрастает вклад деформационного механизма гибкости в равновесные свойства молекулярных цепей при увеличении температуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Андреева Л. Н., Липов К. И., Даутценберг Г., Филипп Б. // *Высокомолек. соед.* А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2579.
2. Marx-Figini M., Schulz G. V. // *Makromolek. Chem.* 1962. В. 54. S. 102.
3. Tsvetkov V. N., Lavrenko P. N., Andreeva L. N., Mashoshin A. I., Okatova O. V., Mikriukova O. I., Kutsenko L. I. // *Eur. Polym. J.* 1984. V. 20. № 8. P. 823.
4. Григорьев А. И., Згонник В. Н., Короткина О. Э., Эскин В. Е. // *Высокомолек. соед.* Б. 1975. Т. 17. № 12. С. 884.
5. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986.
6. 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. // *Высокомолек. соед.* А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2343.
7. Прозорова Г. Е., Новлева М. М., Смирнова В. Н., Токарев А. В., Авророва Л. В., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. // *Высокомолек. соед.* Б. 1981. Т. 23. № 2. С. 134.
8. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Михайлова Н. А., Волохина А. В., Раскина А. Б. // *Высокомолек. соед.* А. 1980. Т. 22. № 1. С. 133.
9. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Колот В. Н., Кудрявцев Г. И. // *Высокомолек. соед.* Б. 1984. Т. 26. № 4. С. 245.
10. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Новаковский В. Б., Бушин С. В., Диденко С. А., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. // *Высокомолек. соед.* А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1959.
11. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Николаев В. Я., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. // *Высокомолек. соед.* А. 1977. Т. 19. № 9. С. 1966.
12. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. И., Куличихина Т. А. // *Высокомолек. соед.* А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2681.
13. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. // *Высокомолек. соед.* А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
14. Yamakawa H., Fujii M. // *Makromolecules.* 1974. V. 7. № 1. P. 128.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
21.IV.1987

### TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE INTRINSIC VISCOSITY FOR SOLUTIONS OF SOME AROMATIC POLYAMIDES

Novakovskii V. B., Strelina I. A.

#### Summary

The temperature dependence of the intrinsic viscosity of some aromatic polyamides and poly-*p*-phenylenoxadiazol in sulfuric acid has been studied. The temperature viscosity coefficient for all polyamides has the high negative value as a result of increasing of the equilibrium flexibility related with deformation of amide groups in the course of heat motion. The temperature viscosity coefficient is shown to increase with increase of MM of polymers under study.