

УДК 541.64:535.55

© 1990 г. А. В. Лезов, Н. В. Цветков, А. А. Трусов

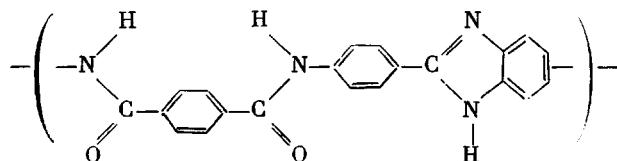
ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В РАСТВОРАХ *пара*-АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

С использованием прямоугольно импульсных и синусоидально импульсных полей исследовано электрическое двойное лучепреломление в растворах ряда фракций и образцов полиамидбензимидазола в ДМАА и полиамидгидразида в ДМСО. Изучение дисперсии электрического двойного лучепреломления в синусоидальных полях и кинетики нарастания и спада электрического двойного лучепреломления в прямоугольно импульсных полях приводят к выводу о том, что основным механизмом, ответственным за измеряемое электрическое двойное лучепреломление для обоих полимеров является крупномасштабное движение их полярных молекул, вызванное ориентирующим действием поля на жесткие перманентные диполи молекулярных цепей. По дисперсии электрического двойного лучепреломления определены времена релаксации τ , а по зависимости τ от ММ — длины сегмента Куна A , которые для цепей полиамидбензимидазола и полиамидгидразина практически совпадают: $A = (25 \pm 10)$ нм. Изучение величины постоянной Керра K и ее зависимости от ММ показывает, что в формировании макромолекулярных диполей существенную роль играют использованные в работе сильно полярные и электропроводящие растворители.

Ароматические ПА (АПА) хорошо известны как полимеры на основе которых могут быть получены материалы с превосходными термомеханическими свойствами [1]. Подобные исследования разбавленных растворов многих АПА методами молекулярной гидродинамики и динамооптики позволили получить количественные данные как о равновесной жесткости, так и об оптической анизотропии их молекул [2].

Однако метод электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ, эффект Керра) до настоящего времени не нашел сколько-нибудь широкого применения в изучении АПА ввиду методических трудностей, специфических для этих полимеров. Исследование ЭДЛ в растворах АПА требует разработки специальной методики, сочетающей высокую чувствительность и возможность работать в электропроводящих растворителях с применением импульсных электрических полей. В последнее время такая методика была разработана [3, 4] и в настоящей работе применяется для изучения ЭДЛ в растворах двух *пара*-АПА: полиамидбензимидазола и полиамидгидразида.

Образцы полиамидбензимидазола (ПАБИ)



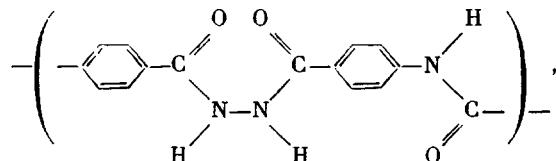
были получены низкотемпературной поликонденсацией [1] и охарактеризованы методом седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии в работе [5]. Значения ММ (определенных по седиментации и диффузии) и характеристических вязкостей $[\eta]$ в ДМАА представлены в таблице.

Конформационные, электродинамические и равновесные электрооптические характеристики молекул ПАБИ в ДМАА и ПАГ в ДМСО

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$M \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^4$, см ² /г(статВ) ²	$\tau \cdot 10^6$, с	F	$\langle \tau_0 \rangle \cdot 10^6$, с	$Q_R \cdot 10^6$, с	x	$\langle \mu_{ }^2 \rangle_E^{0,5} D$	$\langle \mu_{ }^2 \rangle_K^{0,5} D$
ПАБИ										
1	5,25	45	1,24	11	0,44	5	—	18	432	60,7
2	5,1	43	1,23	11	0,41	4,4	—	17,2	421	59,3
3	4,16	33	1,12	5	0,56	3	—	13,2	358	51,5
4	3,9	30	0,73	5,5	0,44	2	—	12	277	48,9
5	3,4	24,5	0,55	4,5	0,38	1,8	—	9,8	221	43,7
6	2,9	20,4	0,42	2,8	0,42	1	—	8,16	179	39,4
7	2,6	19,8	0,38	2,5	0,42	1	—	7,92	169	38,8
8	1,28	10,2	0,07	1,3	0,21	—	—	4,08	55	26
9	0,46	4,0	—	0,38	0,1	—	—	1,6	61	13,2
10	0,16	1,4	0,004	—	—	—	—	0,56	8,9	5,3
ПАГ										
1	5,70	46	1,0	17	0,7	7	20	19,4	417	75,8
2	4,00	32,2	1,0	10	0,58	5	16	13,6	357	62,7
3	3,30	26,6	1,0	8,7	0,46	4	15	11,2	329	56,5
4	2,70	21,8	0,74	8	0,33	3,5	14	9,2	261	50,6
5	1,78	15,2	0,38	5,5	0,22	2	6	6,4	162	41,1
6	1,60	14	0,18	3	0,34	1,2	5	5,9	109	39,1
7	1,40	10,5	0,09	2,3	0,23	0,7	4	4,42	70	32,7
8	0,85	8,6	9,03	2,4	0,14	1,4	4,8	3,62	37,7	28,8
9	0,53	6,0	0,006	—	—	—	—	2,53	15,2	22,4
10	0,34	4,26	0,001	—	—	—	—	1,79	5,7	17,3

Примечание. 1 статВ = 300 Вольт.

ММ образцов полiamидгидразида (ПАГ)



синтезированного аналогичным методом [1], были определены методом светорассеяния [6]. Значения M и $[\eta]$ для исследованных образцов ПАГ в ДМСО приведены также в таблице.

При исследованиях ЭДЛ (проводившихся при 20°) для растворов ПАБИ в качестве растворителя служил ДМАА, имеющий диэлектрическую проницаемость $\epsilon=40$, удельную электропроводность $\sigma=2 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹ см⁻¹ и постоянную Керра $K=\Delta n/E^2=4,6 \cdot 10^{-10}$ см²·статВ⁻² (где Δn — ЭДЛ, измеряемое в растворителе в поле напряженностью E). При изучении ЭДЛ в растворах ПАГ растворителем служил ДМСО, характеризуемый значениями $\epsilon=45$, $\sigma=1,5 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹ см⁻¹ и $K=2,2 \cdot 10^{-10}$ см²·статВ⁻². Исследования ЭДЛ растворов производились в импульсных электрических полях постоянного (прямоугольный импульс) и синусоидального напряжения. Аппаратная схема, применяемая для формирования импульсов, описана в работе [4].

В растворах всех исследованных образцов обнаружено положительное по знаку ЭДЛ, величина которого Δn пропорциональна квадрату напряженности E^2 приложенного поля (закон Керра). Это иллюстрирует рис. 1, где представлена зависимость Δn от E^2 в постоянном или низкочастотном поле для растворов второго образца ПАГ в ДМСО при различных концентрациях c . Наклон каждой прямой, за вычетом наклона $\Delta n_0/E^2$, прямой, соответствующей чистому растворителю дает удельную постоянную Керра $K_c=(\Delta n - \Delta n_0)/cE^2$ при концентрации c . Экстраполяция K_c к нулевой концентрации приводит к равновесному значению постоянной Керра $K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c$ растворенного полимера. Величины K , полу-

ченные для всех исследованных образцов приведены в таблице.

На рис. 2 представлена аналогичная зависимость Δn от квадрата эффективной напряженности E^2 синусоидально импульсного поля для раствора образца 2 ПАБИ при концентрации $c=0,23 \cdot 10^{-2}$ г/см³. При этом

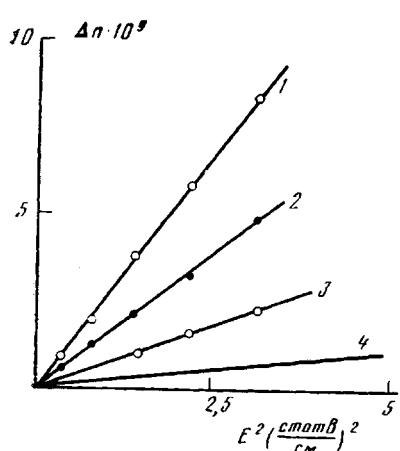


Рис. 1

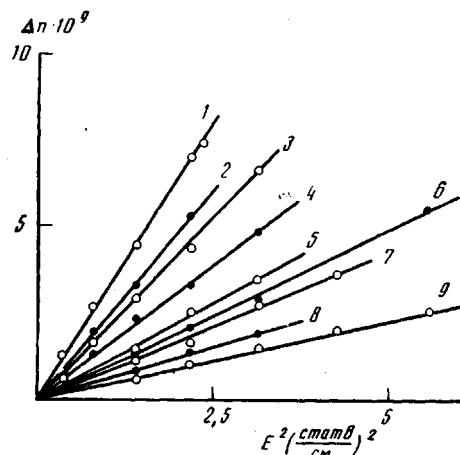


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины Δn ЭДЛ от квадрата эффективного значения напряженности E^2 синусоидального импульсного поля (частота $v=5 \cdot 10^2$ Гц) для растворов образца 2 ПАГ в ДМСО при $c \cdot 10^3=2,5$ (1); 1,2 (2) и 0,5 г/см³ (3). 4 – чистый растворитель

Рис. 2. Зависимость Δn от E^2 для раствора образца 2 ПАБИ в ДМАА (концентрация $c=0,2 \cdot 10^{-2}$ г/см³) при частотах синусоидально импульсного поля $v=0,5, 1$ и 3 (1); 7 (2); 10 (3); 20 (4); 50 (5); 70 (6); 100 (7); 200 кГц (8); прямая 9 относится к чистому растворителю при тех же частотах

каждая прямая соответствует определенной частоте v поля. Наклон прямой (за вычетом наклона прямой для растворителя) дает удельную постоянную Керра K_v растворенного полимера при частоте v . В области частот $v \leq 3 \cdot 10^3$ Гц K_v практически не зависит от v и соответствует равновесному значению удельной постоянной Керра растворенного полимера $K_{v \rightarrow 0} = K_c$. Как видно из рис. 2 при $v > 3$ кГц величина K_v зависит от частоты v (т. е. проявляется дисперсию), уменьшаясь с ростом v практически до нуля. Аналогичные зависимости были получены для растворов всех исследованных образцов ПАБИ и ПАГ.

На рис. 3 и 4 для образцов ПАБИ и ПАГ соответственно представлены кривые дисперсии в виде зависимости $K_v / K_{v \rightarrow 0}$ от частоты поля v .

Все кривые дисперсии на рис. 3 и 4 с ростом v спадают практически до нуля, показывая, что единственным механизмом наблюдаемого ЭДЛ является дипольная ориентация молекул ПАБИ и ПАГ, тогда как роль анизотропии поляризуемости этих молекул в наблюдаемом эффекте Керра не имеет значения, что характерно для всех жесткоцепных полимеров [2].

Сильное смещение дисперсионных кривых рис. 3 и 4 в сторону больших частот v с уменьшением ММ означает, что скорость процесса дипольной ориентации исследуемых молекул увеличивается с уменьшением их размеров. Такая зависимость показывает, что дипольная ориентация цепей ПАБИ и ПАГ имеет крупномасштабный характер, т. е. молекулы этих полимеров имеют значительную кинетическую жесткость.

Для ансамбля однородных по размерам и форме кинетически жестких дипольных молекул с аксиальной симметрией гидродинамических, оптических и дипольных свойств кривая дисперсии ЭДЛ описывается [2] уравнением Дебая

$$K_v / K_{v \rightarrow 0} = 1 / (1 + 4\pi^2 v^2 \tau^2), \quad (1)$$

где $\tau = W / 2kT$ – время релаксации, пропорциональное коэффициенту трения W молекулы при ее вращении вокруг оси нормальной к молекулярному диполю.

Кривые дисперсии на рис. 3 и 4, полученные для образцов ПАБИ и ПАГ, несколько шире соответствующих им кривых Дебая (например, штриховая линия на рис. 3 для образца 9 ПАБИ), что свидетельствует

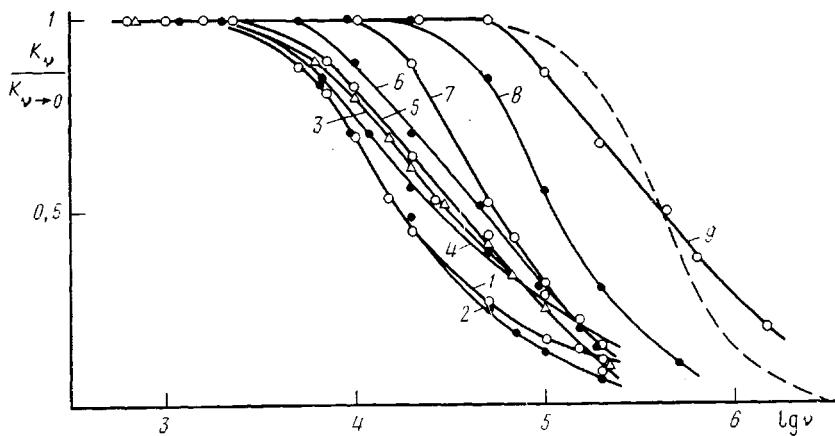


Рис. 3. Кривые дисперсии ЭДЛ для растворов различных образцов ПАБИ в ДМАА при объемных концентрациях $c[\eta] \leq 0,5$. Здесь и на рис. 4 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

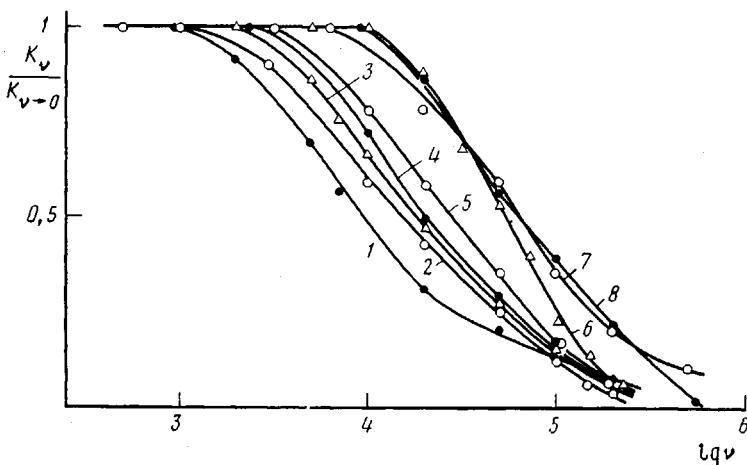


Рис. 4. Кривые дисперсии ЭДЛ для растворов различных образцов ПАГ в ДМСО при объемных концентрациях $c[\eta] \leq 0,5$

о наличии распределения времен релаксации в изучаемом ЭДЛ. Каждую экспериментальную кривую рис. 3 и 4 можно охарактеризовать «средним» временем релаксации τ , определяемым по полувысоте соответствующей кривой. Полученные таким образом значения τ в области больших концентраций возрастают с увеличением c , однако эта зависимость заметна лишь для наиболее высокомолекулярных образцов, что во всех случаях позволяет надежно определять значения τ , экстраполированные на бесконечное разбавление. Значения τ , экстраполированные к условиям $c \rightarrow 0$, приведены в таблице.

Для количественного сопоставления τ и M следует использовать известное соотношение [2]

$$\tau = M[\eta] \eta_0 / 2FRT, \quad (2)$$

где η_0 — вязкость растворителя, равная $1 \cdot 10^{-2}$ П для DMAA и $2,2 \cdot 10^{-2}$ П для DMSO; R и T имеют их обычные значения; F — коэффициент, величина которого зависит от гидродинамической модели молекулы. Подстановка в формулу (2) величин τ , M , $[\eta]$ и η_0 для исследованных образцов приводит к величинам F , представленным в таблице. Они лежат в области, близкой к значениям, предсказываемым теорией для жестких частиц, врачающихся как целое в среде растворителя. Полученный результат означает, что основным механизмом, ответственным за измеряемое здесь ЭДЛ для обоих полимеров, является крупномасштабное дви-

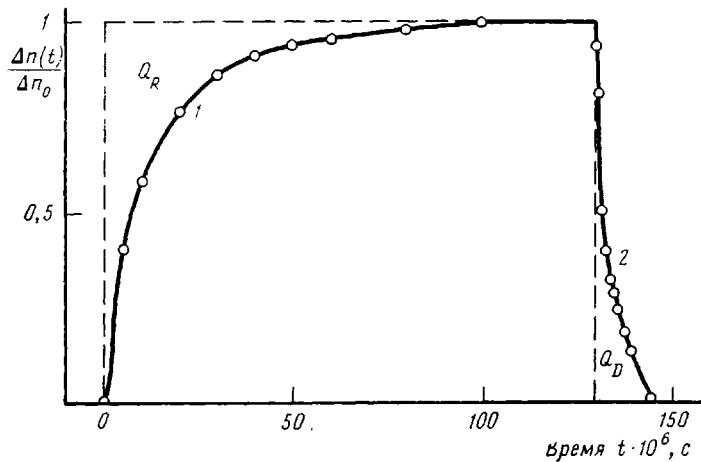


Рис. 5. Относительное ЭДЛ $\Delta n(t)/\Delta n_0$ в зависимости от времени t с момента включения (1) или выключения (2) прямоугольного электрического импульса (прерывистая линия). Q_R и Q_D — площади, ограниченные кривыми нарастания и спада соответственно. Данные для раствора (концентрация $c=0,11 \cdot 10^{-2}$ г/см³) образца 3 ПАГ в ДМСО

жение полярных молекул, вызванное ориентирующим действием электрического поля на их жесткие диполи. Таким образом, отклонение дисперсионных кривых рис. 3 и 4 от кривых Дебая следует приписать не кинетической гибкости молекул (т. е. внутримолекулярному движению по высшим модам Зимма [7]), а некоторой полидисперсности исследуемых образцов по ММ.

К аналогичному заключению можно прийти, используя методику неустановившегося эффекта Керра и изучая кинетику процессов нарастания и спада ЭДЛ при включении и выключении прямоугольного электрического импульса. Некоторые из таких данных, снятых с экрана запоминающего осциллографа, представлены на рис. 5 для раствора образца 3 ПАГ в ДМСО. Здесь кривой 1 изображена зависимость от времени t относительного ДЛП $\Delta n(t)/\Delta n_0$ после включения постоянного электрического поля, кривой 2 — та же зависимость после выключения поля. Δn_0 — величина ЭДЛ в установившемся (после выключения поля) режиме. Площади Q_R и Q_D , ограниченные кривыми нарастания и спада, очевидно равны

$$Q_R = \int_0^{\infty} [1 - \Delta n(t)/\Delta n_0] dt, \quad Q_D = \int_0^{\infty} [\Delta n(t)/\Delta n_0] dt \quad (3)$$

Согласно теории [8] для кинетически жестких, аксиально симметричных полярных молекул (с относительно малой анизотропией поляризуемости) отношение $Q_R/Q_D = 4$ независимо от полидисперсности исследуемого полимера по ММ. При этом $Q_D = \langle \tau_0 \rangle$ есть время свободной релаксации, которое для монодисперсного по ММ полимера равно $\langle \tau_0 \rangle = \tau/3$, где τ определяется по формуле (1).

В таблице представлены значения $\langle \tau_0 \rangle$ и Q_R для некоторых из исследованных образцов. Во всех случаях, согласно данным таблицы, в пределах погрешности эксперимента $Q_R \approx 4\langle \tau_0 \rangle$, что подтверждает вывод о кинетической жесткости изучаемых полярных молекул и о крупномасштабной ориентации их диполей в электрическом поле.

Согласно данным таблицы, для всех образцов $\tau/\langle \tau_0 \rangle$ несколько меньше 3, что может быть следствием некоторой (незначительной) их полидисперсности.

Поскольку процессы ориентации молекул ПАБИ и ПАГ в явлении ЭДЛ происходят по механизму крупномасштабных движений, для их количественного описания можно применять теорию вращательного трения кинетически жестких червеобразных цепей [9, 10], результаты кото-

рой представлены уравнениями

$$\tau = \tau_B \varphi(x), \quad \frac{\tau_B}{\eta_0} = \frac{(6kT)^{-1}\pi L^3}{\ln(L/d) - 0,877 + 7[1/\ln(2L/d) - 0,28]^2} \quad (4)$$

$$\varphi(x) = (1,0120 - 0,24813x + 0,033703x^2 - 0,0019177x^3) \cdot \\ \cdot (1 - 0,06469x + 0,01153x^2 - 0,0009893x^3) \quad (5)$$

Здесь τ_B время релаксации палочкообразной молекулы [11], длина L и диаметр d которой равны контурной длине и гидродинамическому диаметру червеобразной цепи. $\varphi(x)$ — функция параметра $x=2L/A$ (где A — длина сегмента Куна), учитывающая равновесную гибкость полимерной цепи в области $x \leq 5$.

Для всякой полимерной цепи длина L определяется из соотношения $L=M\lambda/M_0$, где M_0 — ММ повторяющегося звена молекулы, λ — его длина в направлении червеобразной цепи, моделирующей макромолекулу. Для ПАБИ $M_0=355$, $\lambda=18 \cdot 10^{-8}$ см, для ПАГ $M_0=281$, $\lambda=15 \cdot 10^{-8}$ см [2].

На рис. 6 приведены значения $(\tau/\eta_0)^{1/2}$ в зависимости от L . Кривая 1 соответствует величинам $(\tau_B/\eta_0)^{1/2}$ для цепи ПАБИ в ДМАА или цепи ПАГ в ДМСО в палочкообразной (вытянутой) конформации, вычисленные по уравнению (4) ($\varphi(x)=1$) при значении гидродинамического диаметра цепи $d=1$ нм. Кривые 2 и 3 представляют собой зависимость $(\tau/\eta_0)^{1/2}$ от L , вычисленные по формулам (4) и (5) в области $x \leq 5$ для эквивалентной червеобразной цепи при $d=1$ нм и при двух значениях ее равновесной жесткости $A=35$ нм (кривая 2) и 15 нм кривая (3). Точки, представляющие экспериментальные данные для ПАБИ и ПАГ, группируются в пределах погрешности около одной (штриховой) кривой. По данным рис. 6, равновесную жесткость молекул как ПАБИ, так и ПАГ, можно оценить одной и той же длиной сегмента Куна $A=(25 \pm 10)$ нм, что разумно согласуется с данными исследования светорассеяния [6], гидродинамических [5] и динамооптических [2, 12, 13] свойств этих полимеров в растворах. Значения $x=2L/A$, вычисленные при $A=25$ нм для исследованных образцов, приведены в таблице.

Таким образом, изучение кинетики эффекта Керра жесткоцепных полиамидов в сильно полярных, проводящих растворителях показывает, что их электродинамические характеристики хорошо коррелируют (не только качественно, но и количественно) с врацательным трением и конформационными свойствами их молекул. Этот результат вполне соответствует результатам аналогичных исследований жесткоцепных полиалкилизоцианатов в неполярном, непроводящем растворителе [14].

При обсуждении величин K и их зависимости от M для исследуемых здесь АПА следует исходить из установленного выше факта, что первоисточником ЭДЛ, наблюдаемого в растворах этих полимеров, является ориентация (как целого) их полярных макромолекул под действием электрического поля.

Поскольку для всех исследованных образцов ЭДЛ положительно, т. е. совпадает по знаку с ДЛП в потоке [12, 13], можно утверждать, что составляющая μ_{\parallel} дипольного момента макромолекулы в направлении вектора h (соединяющего концы цепи и характеризующего средние максимальные размеры макромолекул) имеет решающее значение в наблюдаемом электрооптическом эффекте.

Среднеквадратичные величины $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle_E^{0,5}$ для всех образцов можно оценить по экспериментальным значениям K , используя соотношение [2, 15]

$$K = \frac{2\pi N_A}{135n} \left[\frac{\epsilon(n^2+2)^2}{(2\epsilon+n^2)kT} \right]^2 \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle \frac{\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle_E}{M} \frac{\langle h^4 \rangle}{\langle h^2 \rangle^2} \quad (6)$$

и вычисляя оптическую анизотропию молекулы $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle$ по формуле для червеобразной цепи

$$\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle = 3(\alpha_1 - \alpha_2) f_1(x) / 5f_2(x), \quad f_1(x) = x - 1 + e^{-x} \\ f_2(x) = x^2 - 0,8f_1(x), \quad (7)$$

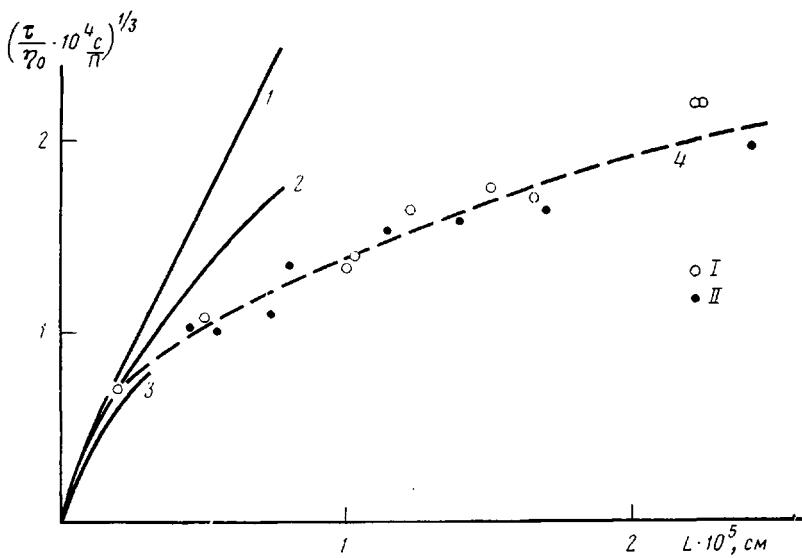


Рис. 6. Зависимость $(\tau/\eta_0)^{1/3}$ от длины молекулярной цепи L . Точки — экспериментальные данные для ПАБИ (I) и ПАГ (II). 1 — палочкообразная конформация по уравнению (4) ($\varphi(x)=1$); 2, 3 — червеобразная цепь в области $x \leq 5$ по уравнениям (4) и (5) при $A=35$ нм (2) и $A=15$ нм (3). 4 — экспериментальные данные

где сегментная анизотропия $\alpha_1 - \alpha_2$ равна $4,5 \cdot 10^{-22}$ см³ для ПАБИ [12] и $3,4 \cdot 10^{-22}$ см³ для ПАГ [13]. Значения $\langle \mu_{||}^2 \rangle_E^{0,5}$, вычисленные по формулам (6) и (7), представлены в таблице. Полученную по данным ЭДЛ величину «электрооптического» диполя $\langle \mu_{||}^2 \rangle_E^{0,5}$ можно сравнить с продольной составляющей «конформационного» диполя червеобразной цепи $\langle \mu_{||}^2 \rangle_K^{0,5}$, образуемого сложением продольных составляющих $\mu_{0||}$ диполей мономерных звеньев [16]

$$\langle \mu_{||}^2 \rangle_K^{0,5} = (\mu_{0||} A / \lambda) [f(x)/2]^{0,5} \quad (8)$$

Величина $\mu_{0||}$ может быть оценена из структурных формул ПАБИ и ПАГ и для обоих полимеров принята равной $\mu_{0||} \approx 1,5D$. Соответствующие этому величины $\langle \mu_{||}^2 \rangle_K^{0,5}$, вычисленные по формуле (8), представлены в последнем столбце таблицы.

Сравнение величин $\langle \mu_{||}^2 \rangle_E^{0,5}$ и $\langle \mu_{||}^2 \rangle_K^{0,5}$ показывает, что их можно считать близкими в пределах погрешности эксперимента лишь в области самых малых ММ ($x < 2$), т. е. в условиях, когда размеры молекул полярного полимера сравнимы с размерами окружающих его полярных молекул растворителя. Напротив, в более высокомолекулярной области $\langle \mu_{||}^2 \rangle_E^{0,5}$ во много раз превосходит $\langle \mu_{||}^2 \rangle_K^{0,5}$, и это различие прогрессивно возрастает с длиной молекулярной цепи.

Исследования эффекта Керра в растворах жесткоцепных полимеров в неполярных растворителях показали, что экспериментально определяемые постоянные Керра и соответствующие им «электрооптические» дипольные моменты $\langle \mu_{||}^2 \rangle_E^{0,5}$ макромолекул разумно коррелируют с «конформационными» диполями $\langle \mu_{||}^2 \rangle_K^{0,5}$ последних, т. е. однозначно определяются дипольной структурой полимерной цепи [2, 17].

Напротив, в полярных растворителях, как показывают результаты этой работы, полученные большие значения «электрооптических» диполей макромолекул не могут быть объяснены одной лишь дипольной структурой полимерной цепи и в их формировании существенную роль играет сильно полярный и электропроводящий растворитель. Одним из механизмов этого влияния может быть ориентационная ассоциация между полярными

молекулами растворителя и полярными сегментами полимерной цепи, приводящая к увеличению ориентационно-полярного ближнего порядка в системе полимер — растворитель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полiamиды. М., 1975.
2. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986.
3. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
4. Лезов А. В., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
5. Vitovskaya M. G., Lavrenko P. N. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. № 3. P. 583.
6. Цветков В. Н., Цепелевич С. О. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1906.
7. Zimm B. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 2. P. 269.
8. Benoit H. // J. Chim. Phys. 1950. V. 47. № 5. P. 719.
9. Hearst J. E. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 4. P. 1062.
10. Hagerman P. J., Zimm B. H. // Biopolymers. 1981. V. 20. № 5. P. 1481.
11. Broersma S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 7. P. 1626.
12. Штеникова И. Н., Гармонова Т. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1643.
13. Tsvetkov V. N., Pogodina N. V., Starchenko L. V. // Europ. Polymer J. 1983 V. 19. № 9. P. 837.
14. Лезов А. В., Цветков В. Н., Трусов А. А., Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 3. С. 659.
15. Цветков В. Н. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. № 1. С. 154.
16. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 995.
17. Цветков В. Н., Лезов А. В., Андреева Л. Н., Цветков Н. В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 3. С. 672.

Ленинградский государственный
университет

Поступила в редакцию
19.07.89

A. V. Lezov, N. V. Tsvetkov, A. A. Trusov

ELECTRICAL BIREFRINGENCE IN SOLUTIONS OF *p*-AROMATIC POLYAMIDES

Summary

Electrical birefringence in solutions of some fractions and samples of polyamidobenzimidazole in DMAA and polyamidohydrazide in DMSO has been studied using rectangle- and sinusoid-impulse fields. Study of the dispersion of electrical birefringence in sinusoidal fields and kinetics of enhancing and decay of electrical birefringence in rectangle-impulse fields permits to conclude that the large-scale motion of polar molecules of both polymers related with the orienting action of the field on permanent dipoles of molecular chains is the main mechanism responsible for measured electrical birefringence. From the dispersion of electrical birefringence relaxational times τ are determined and from the dependence of τ on MM the lengths of the Kuhn segment A are determined being practically equal for both polymers under study — $A = (25 \pm 10)$ nm. Study of the Kerr constant K and their dependence on MM shows the essential role of used strongly polar and electroconductive solvents in formation of macromolecular dipoles.