

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова

**ПОСТУПАТЕЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ
ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА
В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ
КИСЛОТЕ**

Исследована диффузия молекул поли-*m*-фениленизофталамида в 96%-ной H_2SO_4 в зависимости от ММ в области $M = (7,7-296) \cdot 10^3$. Согласно гидродинамическим данным, молекула поли-*m*-фениленизофталамида в растворе адекватно моделируется персистентной цепью с длиной персистенции 24 ± 2 Å (длина сегмента Куна 48 ± 4 Å) и диаметром цепи 9 ± 4 Å. Определены зависимости коэффициента поступательной диффузии и характеристической вязкости от ММ: $D = 5,6 \cdot 10^{-6} \cdot M^{-0,55 \pm 0,02}$ см²/с и $[\eta] = 1,50 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,82 \pm 0,02}$ см³/г. Выполнено сравнение гидродинамических характеристик фракций поли-*m*-фениленизофталамида в 96%-ной H_2SO_4 , DMAA и DMAA с 3% LiCl.

Исследование гидродинамических свойств поли-*m*-фениленизофталамида (ПФА) в растворе в DMAA и в DMAA с добавкой хлорида лития [1-3] привело к заключению, что в органических растворителях молекулы ПФА находятся в конформации протекаемого гауссова клубка, а их равновесная жесткость характеризуется длиной статистического сегмента Куна $A = 45 \pm 3$ Å при слабой заторможенности внутримолекулярного вращения и пренебрежимо малых эффектах исключенного объема.

В данной работе исследованы гидродинамические свойства ПФА в 96%-ной H_2SO_4 , установлены их зависимости от ММ и рассчитаны конформационные характеристики макромолекул в сернокислотном растворе. Полученные данные сравниваются с характеристиками ПФА в органических растворителях.

Два образца ПФА синтезировали и расфракционировали методами [1, 2]. Полидисперсность фракций ПФА согласно данным седиментационного анализа в DMAA с 3% LiCl [2] характеризуется параметром $M_z/M_w \leq 1,4$. По результатам фракционирования с учетом неоднородности фракций и с использованием значений M_{SD} , полученных в DMAA с 3% LiCl, построены кривые MMP исходных образцов (рис. 1). Как для промышленного образца 1, так и для синтезированного в лабораторных условиях образца 2 кривые MMP бимодальны и характеризуются следующими параметрами неоднородности: $M_w \cdot 10^{-3} = 140$ и 37; $M_w/M_n = 3,4$ и 2,6; $M_z/M_w = 1,8$ и 1,5 соответственно.

Такая умеренная полидисперсность образцов характерна для полимеров, получаемых методом поликонденсации [4], а вывод о бимодальности MMP согласуется с результатами работы [5]. Характеристики фракций ПФА в DMAA и DMAA с 3% LiCl приведены в работах [2, 3].

В данной работе растворителем служила 96%-ная H_2SO_4 с плотностью 1,8285 г/см³, вязкостью $\eta_s = 0,1826$ г/см·с и показателем преломления $n_D = 1,4375$ при 26°. Растворы готовили при комнатной температуре в течение 2-3 сут с перемешиванием. Все измерения выполняли при 26°. Согласно гидродинамическим данным и данным ДЛП [6], ПФА в 96%-ной H_2SO_4 образует молекулярно-дисперсные растворы, стабильные во времени. Деструкция молекул ПФА в этом растворителе становится заметной лишь при >60° [7].

Вязкость раствора измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем

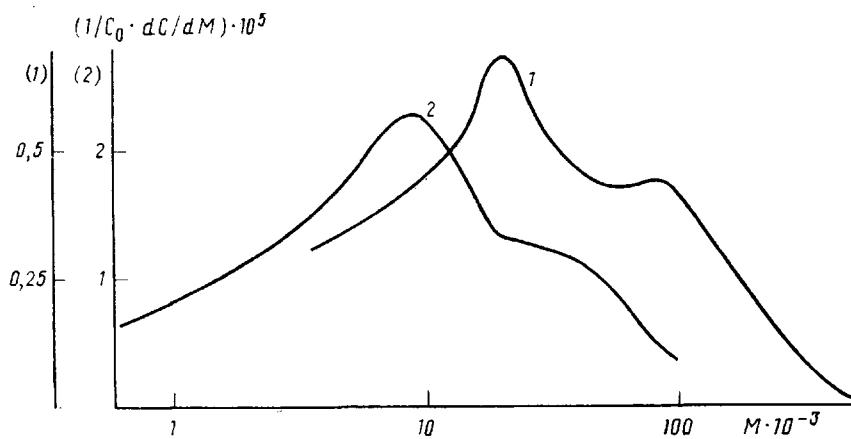


Рис. 1. ММР промышленного (1) и синтезированного в лабораторных условиях (2) образцов ПФА, построенные по данным фракционирования с учетом полидисперсности фракций

течения растворителя 65,8 с и средним градиентом скорости 60 с⁻¹. Значение характеристической вязкости $[\eta]$ вычисляли по зависимости приведенной вязкости раствора от его концентрации, которая в области $c \leq 0,5$ г/дл была линейной. Среднее по фракциям значение константы Хаггинаса равно $k' = 0,41 \pm 0,11$.

Поступательная диффузия исследована в кассетном диффузометре ДАК-4 [8] в тefлоновой кювете толщиной 1,5 см при $c = 0,07$ –0,10 г/дл. Влияние концентрации

Гидродинамические характеристики фракций ПФА в 96%-ной H₂SO₄ при 299 К

Фракция, №*	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$D \cdot 10^7$, см ² /с	$(\Delta n / \Delta c)_{546}$, см ³ /г	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$
2	3,40	0,060	0,21	296
5	3,20	0,065	0,23	209
47	2,80	0,060	0,18	296 **
6	2,70	0,078	0,11	184
10	2,60	0,071	0,20	143
9	2,50	0,074	0,20	147
12	2,30	0,080	0,15	124
11	2,20	0,077	0,23	133
16	2,20	0,085	—	112
48	2,00	0,085	0,17	124 **
17	1,95	0,090	0,17	112
19	1,76	0,097	0,20	82
21	1,58	0,110	0,22	75
24	1,50	0,110	0,20	70
49	1,32	0,120	0,21	60 **
50	1,22	0,130	0,22	51 **
27	1,15	0,130	0,20	57
31	1,00	0,140	0,14	47
33	0,92	0,140	0,22	41
51	0,87	0,160	0,19	37 **
32	0,84	0,160	0,19	43
35	0,79	0,170	0,13	37
34	0,75	0,165	0,11	38
38	0,55	0,220	0,17	24
52	0,54	0,210	0,22	25 **
37	0,47	0,240	0,16	25
41	0,36	0,290	0,17	12
43	0,20	0,410	0,17	7,7

* Нумерация фракций та же, что и в работах [2, 3].

** Вычислено по формуле $M = (100 / [\eta]) (A_0 T / D \eta_s)^3$ при значении инварианта $A_0 \cdot 10^{10} = 3,01 + 0,23 \cdot 10^{-5} \cdot M$. Остальные значения M_{SD} взяты из работы [2].

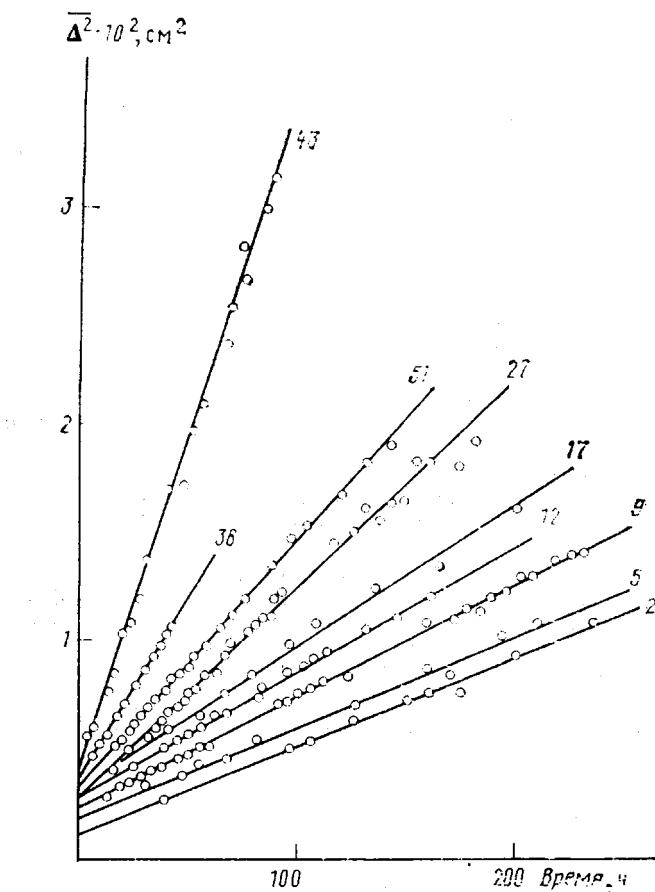


Рис. 2. Зависимость дисперсии диффузионной границы Δ^2 по смещениям от времени для фракций ПФА различной ММ в 96%-ной H_2SO_4 . Цифры у кривых соответствуют номерам фракций в таблице

на коэффициент диффузии D при таких с было пренебрежимо малым, а диффузионные кривые – симметричными. Последние обрабатывали, так же как и в работе [2], в гауссовом приближении методом площадей и максимальных ординат. Во всем исследованном интервале времени t (до 300 ч) зависимости дисперсии диффузионной границы Δ^2 от t (рис. 2) линейны, что подтверждает сделанный выше вывод о небольшой полидисперсности фракций ПФА. По наклону этих зависимостей вычислен D согласно $D = (1/2) \partial(\Delta^2)/\partial t$.

По величине площади, ограниченной диффузионной кривой, рассчитан инкремент показателя преломления. Среднее по 27 фракциям его значение получилось равным $(\Delta n/\Delta c)_{546} = 0,184 \pm 0,034 \text{ см}^3/\text{г}$.

ММ фракций ПФА были рассчитаны ранее [2] абсолютным методом с использованием седиментационно-диффузионных данных в DMAA с 3% LiCl. Гидродинамические характеристики ПФА в 96%-ной H_2SO_4 и значения M_{SD} приведены в таблице.

ПФА – один из немногих ароматических ПА, молекулярно растворимых как в H_2SO_4 , так и в органических растворителях, и сопоставление его характеристик в этих растворителях повышает надежность интерпретации молекулярных свойств других полiamидов, растворимых лишь в концентрированных кислотах. В случае ПФА такое сравнение тем более ценно, что в DMAA [3], DMAA с LiCl [2] и в 96%-ной H_2SO_4 исследованы одни и те же фракции ПФА одними и теми же методами, и можно было бы дать оценку относительной роли таких возможных эффектов в растворах ПФА, как ассоциация молекул ПФА в чистом DMAA [9], из-

бирательная сольватация LiCl амидными группами макромолекулы [3, 10], проявление свойств ПФА как поликислоты (отмечены в ДМСО [11]) и обнаруженное для полиарилкетона сульфонирование в 97,4%-ной H₂SO₄ [12].

Сравнение гидродинамических свойств ПФА в разных растворителях. Инкремент преломления ПФА в трех растворителях представлен ниже.

Растворитель	n_D	$(\Delta n/\Delta c)_{546}$
ДМАА	1,4365	0,22±0,02
96%-ная H ₂ SO ₄	1,4375	0,18±0,03
ДМАА с 3% LiCl	1,4465	0,20±0,02

В пределах экспериментальной погрешности значения $\Delta n/\Delta c$ перекрываются, однако можно отметить, что среднее значение $\Delta n/\Delta c$ в H₂SO₄ ниже ожидаемого, несмотря на полное растворение ПФА в H₂SO₄.

Сравнение вискозиметрических и диффузионных данных выполнено на рис. 3 и 4. Видно, что во всем исследованном диапазоне ММ выполняется неравенство $[\eta]_{DMAA} \leq [\eta] < [\eta]_{LiCl}$ (индексами DMAA и LiCl отмечены значения величин в DMAA и в DMAA с 3% LiCl). Отношение $[\eta]/[\eta]_{DMAA}$ уменьшается с ростом ММ. Отношение же $[\eta]/[\eta]_{LiCl}$ остается постоянным и в среднем по фракциям равным $0,77 \pm 0,05$.

Как известно, изменение $[\eta]$ в одном растворителе в сравнении с другим отражает изменение размеров (формы) макромолекулы и (или) ее массы. Причинами первого могут быть: изменение термодинамического качества растворителя (существенное для гибкоцепных полимеров); полиэлектролитное набухание макромолекулы (вследствие, например, наведенной ее заряженности); изменение степени свернутости макромолекулы вследствие какого-либо специфического влияния растворителя.

Если уменьшение $[\eta]$ в сравнении с $[\eta]_{LiCl}$ отражает уменьшение размеров макромолекулы, оно должно сопровождаться увеличением ее трансляционной подвижности. Однако данные рис. 4 не подтверждают этого. Значения $D\eta_s$ не превышают значений $(D\eta_s)_{LiCl}$, а отношение этих величин, в среднем по фракциям равное $0,97 \pm 0,08$, не отличается в пределах погрешности от единицы. Следовательно, метод диффузии не подтверждает изменения степени свернутости макромолекулы.

Конформационные характеристики молекул ПФА в 96%-ной H₂SO₄. Последний вывод оправдывает использование для установления конформации молекул ПФА в H₂SO₄ (как и в DMAA с 3% LiCl [2]) теорий гидродинамических свойств червеобразных цепей [13–15], учитывающих протекаемость макромолекулы и ее уменьшение с ростом ММ. Согласно этим теориям на рис. 5 выполнены построения величин DM и $(M^2/[\eta])^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для ПФА в H₂SO₄, описываемые уравнениями [13, 16]

$$DM = (kTM_L^{1/2}/\eta_s P_\infty) A^{-1/2} M^{1/2} + (kTM_L/3\pi\eta_s) \left[\ln \frac{A}{d} - \gamma \right]. \quad (1)$$

$$(M^2/[\eta])^{1/2} = (M_L^{1/2}/\Phi_\infty^{1/2}) A^{-1/2} M^{1/2} + (M_L P_\infty/3\pi\Phi_\infty^{1/2}) \left[\ln \frac{A}{d} - \gamma \right] \quad (2)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, P_∞ и Φ_∞ – коэффициенты Флори при $M \rightarrow \infty$, d – диаметр молекулы, M_L – масса единицы длины цепи ПФА, рассчитанная исходя из структуры ПФА с использованием значений валентных углов и длин связей, приведенных в работе [17]. Период повторяемости цепи ПФА включает в себя две амидные связи и два фенильных цикла. Принимая разницу валентных углов при атомах N и C амидной связи равной $\beta - \alpha = 10^\circ$ и отклонение связи из плоскости амидной группы вследствие тепловых колебаний на угол $\varphi = 14^\circ$ [18], для периода повторяемости получаем $2\lambda = 11,07 \text{ \AA}$, $\lambda = 5,54 \text{ \AA}$ и $M_L = 21,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

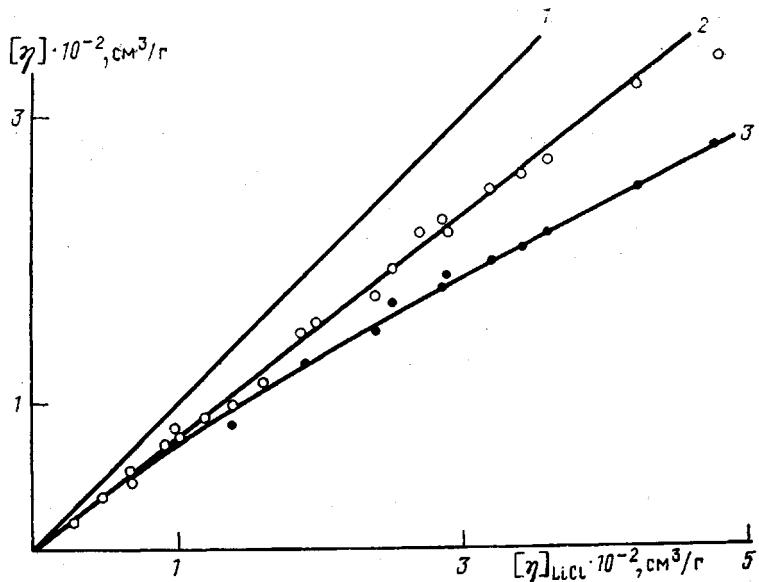


Рис. 3. Сравнение значений $[\eta]$ для ПФА при 299 К в ДМАА с 3% LiCl [2] (1), в 96%-ной H_2SO_4 (2) и в ДМАА [3] (3)

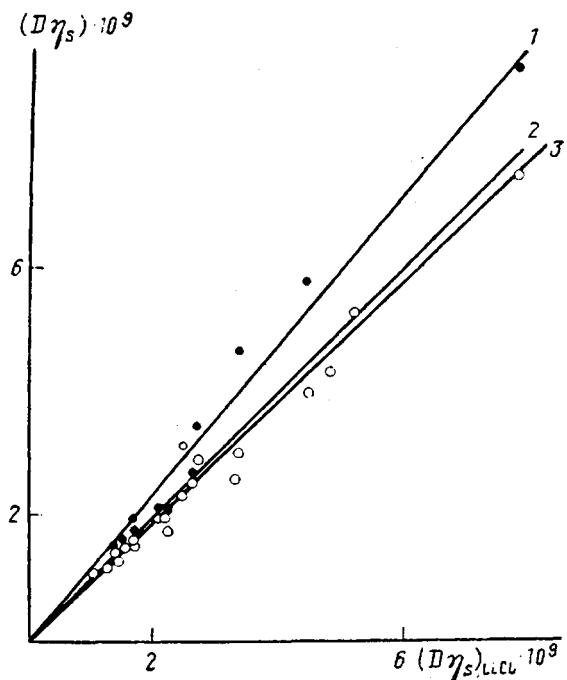


Рис. 4. Сравнение трансляционной подвижности молекул ПФА при 299 К в ДМАА [3] (1), в ДМАА с 3% LiCl [2] (2) и в 96%-ной H_2SO_4 (3)

Экспериментальные зависимости DM и $(M^2/[\eta])^{1/2}$ от $M^{1/2}$, представленные на рис. 5, линейны и наилучшим образом удовлетворяют следующим уравнениям, полученным методом наименьших квадратов:

$$DM = (2,92 \pm 0,14) \cdot 10^{-6} \cdot M^{1/2} + (3,3 \pm 4,1) \cdot 10^{-5} \quad (r=0,9793)$$

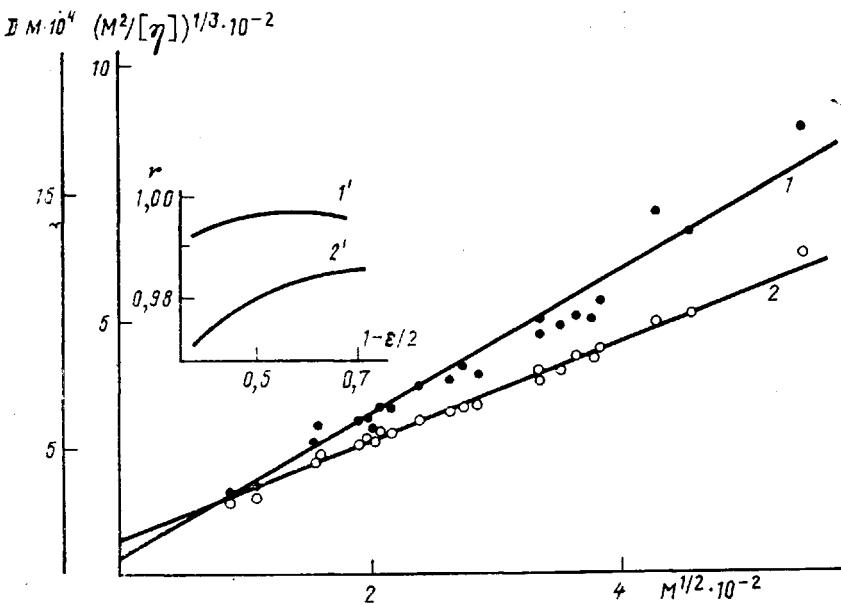


Рис. 5. Зависимости DM (1) и $(M^2/[\eta])^{1/2}$ (2) от $M^{1/2}$ для фракций ПФА в 96%-ной H_2SO_4 при 299 К. Кривые 1' и 2' показывают изменение коэффициента линейной корреляции r при изменении экспоненты аргумента $\frac{1-\varepsilon}{M^2}$ в уравнениях (1) и (2)

$$(M^2/[\eta])^{1/2} = (1,02 \pm 0,02) \cdot M^{1/2} + (57,5 \pm 6,0) \quad (r=0,9962).$$

Здесь r — коэффициент линейной корреляции. Используя формулы (1) и (2) при $P_\infty=5,11$ [14], $\Phi_\infty=2,87 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ и $\gamma=1,056$ [15] получаем $A_d=49 \pm 4$ Å, $A_n=47 \pm 2$ Å и $d=9 \pm 4$ Å.

Значения A_d и A_n практически совпадают между собой и со значением $A=45 \pm 3$ Å, полученным для ПФА в органических растворителях [2, 3]. Это значит, что равновесная гибкость молекулы ПФА в растворе в 96%-ной H_2SO_4 такая же, как и в органическом растворителе, и макромолекуле в растворе отвечает конформация частично протекаемого гауссова клубка. Сегмент Куна состоит из девяти мономерных единиц, а заторможенность внутримолекулярного вращения характеризуется коэффициентом $\sigma=1,7 \pm 0,1$.

Наличие эффектов исключенного объема должно приводить к искривлению зависимостей (1) и (2) в сторону оси абсцисс. Тогда более линейными были бы выражения (1) и (2) в зависимости от $M^{\frac{1-\varepsilon}{2}}$ [19], т. е. от M в степени, меньшей, чем $1/2$. Соответственно, коэффициент r при введении $\varepsilon > 0$ должен возрасти. Обработка зависимостей DM и $(M^2/[\eta])^{1/2}$ от $M^{\frac{1-\varepsilon}{2}}$, выполненная при нескольких значениях экспоненты, отличных от $1/2$, показала, однако (рис. 5, кривые 1' и 2'), что с уменьшением экспоненты $<1/2$ значение r не растет, а падает, т. е. линейность зависимостей (1) и (2) с введением термодинамического параметра ε не улучшается. Это значит, что в пределах экспериментального разброса точек объемные эффекты в свойствах ПФА в H_2SO_4 не проявляются и не играют заметной роли.

Отметим также, что значение $d=9$ Å лучше согласуется со структурой ПФА, чем полученные ранее для ПФА в ДМАА с 3% LiCl и ДМАА [2,

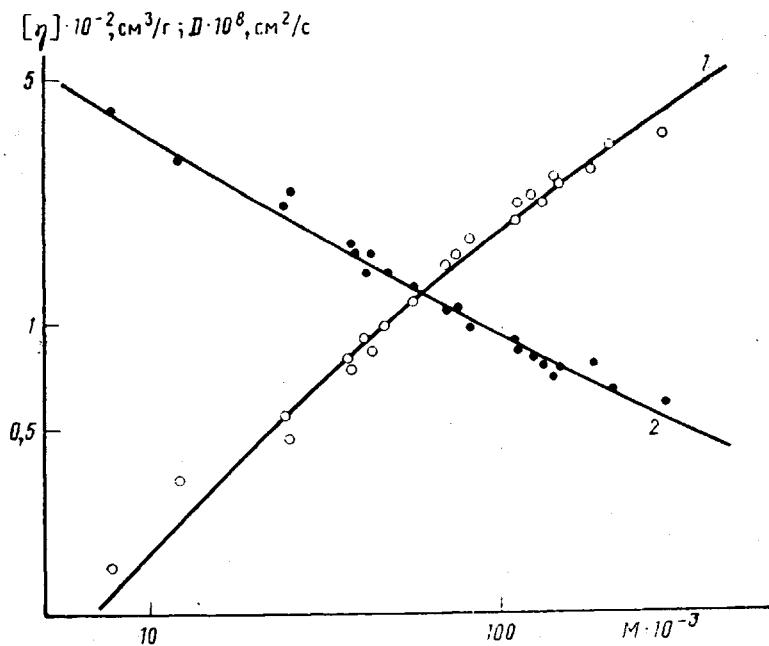


Рис. 6. Зависимости $[\eta]$ (1) и D (2) от M_{SP} в логарифмических координатах для фракций ПФА в 96%-ной H_2SO_4 при 299 К (точки). Сплошные кривые – теоретические зависимости, рассчитанные для червеобразных цепей с $d/A=0,1$, $A=48 \text{ \AA}$ и $M_L=21,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ согласно работам [14, 15]

3] явно заниженные значения $d=1-2 \text{ \AA}$, послужившие причиной повышенного внимания к возможной роли объемных эффектов [3, 20].

Молекулярно-массовые зависимости $[\eta]$ и D . В логарифмических координатах зависимости $[\eta]$ и D в 96%-ной H_2SO_4 от M (точки на рис. 6) согласуются с зависимостями, предсказываемыми теориями [14, 15] для червеобразных цепей с $d/A=0,1$ в интервале L/A от 7 до 290 (сплошные кривые на рис. 6), но могут быть аппроксимированы прямыми, отвечающими следующим уравнениям:

$$[\eta] = 1,50 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,82 \pm 0,02} \text{ см}^3/\text{г} \quad (r=0,9908) \quad (3)$$

$$D = 5,6 \cdot 10^{-6} \cdot M^{-0,55 \pm 0,02} \text{ см}^2/\text{г} \quad (r=0,9895) \quad (4)$$

Показатели степени в этих уравнениях близки к значениям $a=0,84$ и $b=0,57$, полученным для ПФА в ДМАА с 3% LiCl [2]. Значение $a=-0,82$ несколько выше среднего значения 0,73, предсказываемого теоретически [21], но представляется более разумным, чем значения 0,86 и 0,67, вычисленные для ПФА в H_2SO_4 в работах [6, 22] при использовании ММ, определенных не абсолютными методами.

В какой мере обнаруженные особенности гидродинамических свойств специфичны для ПФА и с чем может быть связано различие $[\eta]$ и $[\eta]_{LiCl}$ при сохранении степени свернутости макромолекулы? Если допустить, что в H_2SO_4 происходит сульфонирование молекул ПФА, аналогичное описанному для полиарилкетона [12], то оно привело бы к увеличению ММ частиц, ответственных за массоперенос (по работе [12] – в $M^*/M=1,3$ раза). По данным настоящей работы отношение $\{[\eta](D\eta_s)^3\}_{LiCl}/\{[\eta](D\eta_s)^3$, пропорциональное отношение M^*/M , близко к 1,4, однако для однозначного вывода оснований недостаточно.

Действительно, если справедливость неравенства $[\eta] < [\eta]_{LICl}$ подтверждается данными других работ [22–24], то известно также, что величина отношения $[\eta]/[\eta]_{LICl}$ весьма чувствительна к изомерному составу полиамидной цепи [23] и к ее структуре. Для полиамидбензимидазола, например, в DMAA и 98%-ной H_2SO_4 получили [25] $[\eta]_{DMAA} > [\eta]$ и $[\eta](D\eta_s)^3]_{DMAA} = [\eta](D\eta_s)^3$, т. е. наблюдались иные, чем для ПФА, закономерности. Для пара-ароматического полиэфира в диоксане (D) и дихлоруксусной кислоте ($DХУК$) наблюдали практическое совпадение $[\eta]_D$ и $[\eta]_{DХУК}$, но постепенный рост отношения $(D\eta_s)_{DХУК}/(D\eta_s)_D$ от 1 до 1,5 при росте M_{sd} от $3 \cdot 10^3$ до $86 \cdot 10^3$ [26].

Определенным и существенным для ароматических ПА выводом данной работы является то, что равновесная жесткость молекулы ПФА в H_2SO_4 не больше, чем в органическом аprotонном растворителе, с добавкой соли или без нее. Это значит, что степень свернутости макромолекулы в растворе определяется геометрической структурой цепи, а не протонированием или эффектами полизелектролитной природы. Поскольку ПФА — наиболее гибкоцепной из ароматических ПА и для него поэтому указанные эффекты должны были бы быть максимально заметными, можно заключить, что для других, более жесткоцепных ароматических ПА проявление таких эффектов в концентрированной H_2SO_4 еще менее вероятно.

Авторы благодарны Э. П. Астапенко и С. А. Диденко, предоставившим фракции ПФА, и Х. Рингсдорфу, обратившему внимание авторов на работу Шмидта с сотр. [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Витовская М. Г., Астапенко Э. П., Николаев В. Я., Диденко С. А., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 691.
2. 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.
3. Лавренко П. Н., Астапенко Э. П., Бушин С. В., Окатова О. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1669.
4. Peebles L. H., jr. Molecular Weight Distributions in Polymers. N. Y., 1971. Р. 7, 193.
5. Голубев В. М., Герасимова С. К., Медведь С. С., Соколов Л. Б., Кудим Т. В. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 6. С. 427.
6. Цветков В. Н., Захарова Э. Н., Михайлова Н. А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 6. С. 1365.
7. Лавренко П. Н., Окатова О. В., Мельников А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 532.
8. Лавренко П. Н., Раглис В. В. // Приборы и техника эксперимента. 1986. № 2. С. 213; 1986. № 5. С. 5.
9. Harwood D. D., Aoki H., Lee Y., Fellers J. F., White J. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 23. № 7. P. 2155.
10. Иовлев М. М., Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2092.
11. Burch R. R., Sweeny W., Schmidt H.-W., Kim Y. H. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 1065.
12. Bishop M. T., Karasz F. E., Russo P. S., Langley K. H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 1. P. 86.
13. Hearst J. E., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
14. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
15. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 4. P. 428.
16. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Ежельянов В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
17. Erman B., Flory P. J., Himmel J. P. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 484.
18. Погодина Н. В., Богатова И. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1405.
19. Gray H. B., Bloomfield V. A., Hearst J. E. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1493.
20. Бушин С. В., Астапенко Э. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1499.
21. Коломиец И. П., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 11. С. 813.
22. Некрасов И. К. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 13. № 8. С. 1707.

23. Никонов В. З., Соколов Л. Б. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 9. С. 1529.
 24. Burke J. J. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1973. V. 7. № 1. P. 187.
 25. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. И., 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.
 26. Бушин С. В., Смирнов К. П., Андреева Л. Н., Беллева Е. В., Билибин А. Ю., Степанова А. Р., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1082.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
21.03.91

P. N. Lavrenko, O. V. Okatova

**TRANSLATIONAL DIFFUSION
OF POLY-*m*-PHENYLENISOPHTHALAMIDE
IN CONCENTRATED SULFURIC ACID**

S u m m a r y

Diffusion of poly-*m*-phenylenisophthalamide (PPA) in 96% H₂SO₄ has been studied in the $M = (7.7-296) \cdot 10^3$ range. According hydrodynamic data the PPA molecule in solution is adequately simulated by the persistent chain with the persistence length being equal to 24±2 Å (the length of the Kuhn segment is equal to 48±4 Å) and the chain diameter being equal to 9±4 Å. The dependences of the coefficient of translational diffusion and intrinsic viscosity on MM are determined: $D = 5.6 \cdot 10^{-6} \cdot M^{-0.55 \pm 0.02}$ cm²/s and $[\eta] = 1.50 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0.82 \pm 0.02}$ cm³/g. Hydrodynamic characteristics of PPA fractions in 96% H₂SO₄, DMAA and DMAA with 3% of LiCl are compared.