

УДК 541.65:532.5:546-325

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩЕГО АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ<sup>1</sup>

© 1995 г. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Д. С. Пикунов, Г. М. Павлов, Ю. А. Федотов

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 28.11.94 г.

Исследована поступательная диффузия молекул сульфосодержащего полиамида на основе изофталевой кислоты в воде, в 7%-ной  $H_2SO_4$  и в концентрированной  $H_2SO_4$ , содержащей  $NaCl$ . В растворе  $NaCl$  в 96%-ной  $H_2SO_4$  с концентрацией 1 моль/л характеристическая вязкость  $[\eta]$  и коэффициент диффузии  $D$  связаны с молекулярной массой  $M$  уравнениями  $[\eta] = M^2 (48 + 0.9M^{1/2})^{-3}$  и  $D = 10^{-6}M^{-1}(90 + 1.7M^{1/2})$ , справедливыми в диапазоне  $M = 3 \times 10^3 - 35 \times 10^3$ . Оценены конформационные параметры макромолекулы ПА. Обсуждаются особенности гидродинамического поведения ПА в водных растворах серной кислоты различных концентраций и в 96%-ной  $H_2SO_4$  с добавками различных солей.

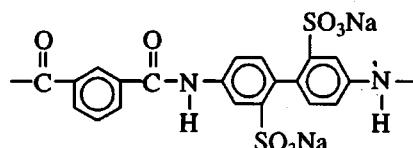
### ВВЕДЕНИЕ

Эффективность модификации структуры ароматического ПА путем введения в его цепь боковых заместителей определяется химическим строением заместителей. Например, присоединение к ароматическим циклам поли-*n*-фенилентерефталамида алкильных заместителей не меняет заметным образом его конформационных характеристик в разбавленных растворах [1]. Введение в то же положение арильных заместителей приводит к более значительным изменениям – улучшению растворимости, увеличению гибкости цепи и снижению температуры плавления полимера [2, 3], способствуя проявлению термотропного мезоморфизма.

Более мощным способом изменения свойств полимеров данного класса оказалось введение в структуру макромолекулы ионных (например, сульфатных) групп [4 - 6]. Известно, что большинство ароматических ПА растворимы лишь в концентрированных минеральных кислотах. Это ограничивает возможности исследования их молекулярных характеристик [7]. Сульфосодержащие ароматические ПА растворимы не только в органических растворителях (ДМСО, хлороформ), но и в воде, в которой они проявляют типичные свойства полиэлектролита [5, 8].

При введении сульфатных групп ароматические ПА сохраняют растворимость в серной кислоте. Но насколько сохраняются молекулярные

характеристики ПА в растворе при такой модификации? С целью получения ответа на данный вопрос в настоящей работе исследованы гидродинамические свойства одного из сульфосодержащих ароматических ПА. Химическая структура мономерного звена изучаемого полиамида на основе изофталевой кислоты (ПА-С) представлена ниже.



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПА-С разной ММ получены описанным ранее способом [5]. В качестве компонентов растворителя использовали 96%-ную  $H_2SO_4$ , дистиллированную воду и соли  $NaCl$  и  $Na_2SO_4$  (х.ч.). Контроль концентрации  $H_2SO_4$  и измерения характеристической вязкости  $[\eta]$  осуществляли как в работе [9]. Значения характеристической вязкости даны в табл. 1. Смешанные растворители приготавливали за сутки до эксперимента. ПА-С растворяли в течение суток при комнатной температуре с перемешиванием.

Поступательную диффузию молекул ПА-С исследовали при 26°C конвекционным методом с использованием кассетного диффузометра ДАК-4 [10], диффузометра Цветкова [7] и ячеек [11] с тefлоновым вкладышем толщиной  $h = 2.0$  см по ходу луча. Дисперсию распределения макромолекул

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5787).

**Таблица 1.** Гидродинамические свойства ПА-С в 1 М  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$  при 26°C

Образец, №	$[\eta]$ , мл/г	$k_H$	$D \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$dn/dc$ , мл/г
1	120	0.30	0.12	0.14
2	70	0.49	0.18	0.15
3	46	0.50	0.23	(≥0.20)
4	39	0.32	0.25	0.24
5	34	0.54	0.30	(≥0.16)
6	19	0.67	0.50	0.28
7	17	0.39	0.47	(≥0.14)

$\sigma^2$  по смещениям рассчитывали по площади  $Q$  и максимальной ординате  $H$  интерференционной кривой [7]:  $Ha/Q = \Phi(a/8^{1/2}\sigma)$ , где  $\Phi$  – интеграл вероятности,  $a$  – двоение шпатов, равное для использованных установок 0.10 см. По наклону зависимости  $\sigma^2$  от времени  $t$  определяли коэффициент диффузии  $D = (1/2)\partial\sigma^2/\partial t$ .

Из значения  $Q$  рассчитывали инкремент показателя преломления  $dn/dc = (\lambda/ab)Q/c$ , где  $\lambda$  – длина волны света,  $b$  – расстояние между интерференционными полосами,  $c$  – концентрация. Среднее по образцам значение  $dn/dc$  для ПА-С в растворе  $\text{NaCl}$  с концентрацией 1 моль/л в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равно  $0.19 \pm 0.07$  мл/г.

Парциальный удельный объем  $\bar{v}$  ПА-С в растворе определяли в пикнометрах объемом 3.8000 и 12.6700 мл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Стабильность

Стабильность раствора ПА-С в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре проверена вискозиметрически. Ниже приведено изменение времени истечения раствора образца 6 ПА-С ( $c = 0.5$  г/дл, 26°C, раствор приготовлен непосредственно в вискозиметре).

Время, ч	15	16	17	35	37	38	39	41	58
$t$ , с	61.9	63.4	64.8	67.9	68.4	68.2	68.4	68.5	68.4

Время, ч	62	65	84	87	107	110	185	207	450
$t$ , с	68.4	68.4	68.5	69.0	68.9	69.0	68.5	68.5	68.5

Как видно, после завершения растворения (через 37 ч), в течение почти 20 сут приведенная вязкость сохраняет свое значение. Это свидетельствует о достаточной (для исследований) стабильности раствора ПА-С в концентрированной серной кислоте.

### Вискозиметрия и дилатометрия

При измерении вязкости раствора ПА-С в воде наблюдали характерное для полиэлектролита поведение – рост приведенной вязкости  $\eta_{ud}/c$  при понижении концентрации полимера  $c$  (рис. 1, кривая 1). При добавлении в раствор соли, как было показано в работе [5], зависимость  $\eta_{ud}/c$  от  $c$  становится линейной, что соответствует уменьшению полиэлектролитного набухания макромолекулы при повышении ионной силы раствора. В настоящей работе подобный эффект достигается использованием вместо соли серной кислоты.

На рис. 1 представлены результаты, полученные для растворов ПА-С в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в смешанном растворителе кислота–соль. Видно, что зависимости  $\eta_{ud}/c$  от  $c$  линейны и отсекают на оси ординат одно и то же (в пределах экспериментальной погрешности) значение  $[\eta]$  для 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и для растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Добавление в кислоту 1 моль/л  $\text{NaCl}$  (рис. 1а, прямая 2; рис. 1б, прямая 1) приводит к незначительному повышению  $[\eta]$ . Таким образом, добавление соли не понижает  $[\eta]$  (в отличие от того, что наблюдалось для сульфосодержащих ПА в водных растворах [5, 8] или для поли-*m*-фениленизофталамида (ПМИА) в хлорсульфоновой кислоте [12]). Эффекты, характерные для полиэлектролитов, в растворе ПА-С в концентрированной серной кислоте не наблюдаются.

Результаты пикнометрических измерений приведены на рис. 2. Они указывают на близость плотности вещества в объеме, занятом макромолекулой ПА-С в растворе, к плотности 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (кривая 1). Видно также, что плотность раствора ПА-С в воде (кривая 2) линейно повышается с ростом концентрации. Поэтому парциальный удельный  $\bar{v}$  рассчитывали по формуле  $\rho - \rho_0 = (1 - \bar{v}\rho_0)c$ , где  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотности раствора и растворителя соответственно. Для ПА-С в воде получили  $\bar{v} = 0.564$  мл/г.

Малая величина фактора плавучести  $(1 - \bar{v}\rho_0) \equiv 0.02$  для ПА-С в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не позволила образовать устойчивую концентрационную границу раствор–растворитель и изучить диффузию ПА-С в данном растворителе. В связи с этим мы предприняли поиски путей увеличения  $(1 - \bar{v}\rho_0)$ . Значения  $\bar{v}$  для ПА-С в воде и в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  практически совпадают. Поэтому такие поиски заключались в выяснении возможности значительного изменения плотности растворителя – уменьшения  $\rho_0$  понижением концентрации кислоты или увеличения  $\rho_0$  добавлением в нее соли.

### Фазовое состояние ПА-С в серной кислоте

Растворимость ПА-С в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , контролируемая по величине показателя преломления

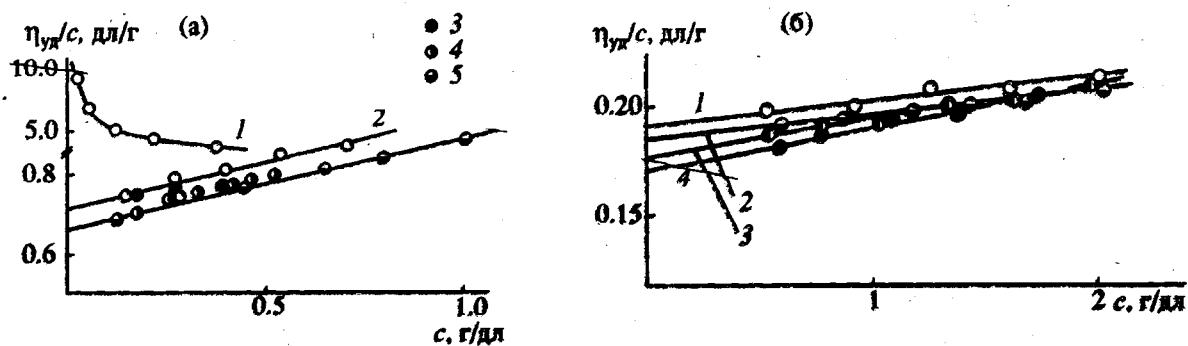


Рис. 1. Зависимость  $\eta_{sp}/c$  от концентрации полимера для образцов 2 (а) и 6 (б) ПА-С в сернокислотных растворах при 26°C. Растворители: а – вода (1), 1 М NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2), 1 М NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 65°C (3), 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4), 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5); б – 1 М NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1), 0.4 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2), 0.2 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3), 96%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4).

раствора и визуально по его прозрачности, оказалась зависимой от концентрации кислоты. Так, образец 6 ПА-С образовывал стабильные растворы (при  $c = 1 - 2$  г/дл) в серной кислоте с концентрацией в интервалах от 96 до 80% и от 30 до 0%. В промежуточной области наблюдали помутнение раствора с последующим осаждением полимера в виде белого порошка. Поэтому в диффузионных опытах использовали 96%, 80% и 7%-ную кислоты.

Раствор ПА-С в 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> остается стабильным при добавлении соли. В раствор образца 6 ПА-С с  $c = 0.5$  г/дл можно было добавить по крайней мере до 1 моль/л NaCl или до 0.5 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При большем содержании Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворение ПА-С сопровождалось выпадением части соли в осадок. Физические характеристики выбранных таким образом растворителей ПА-С приведены в табл. 2.

### Диффузия

Возможность использования конвекционного метода для диффузионного анализа полимера в растворе определяется, как известно, возможностью образования стабильной концентрационной границы раствор-растворитель. Достаточное для этого различие плотностей раствора и растворителя достигалось в 7%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $1 - \bar{v}p_0 \approx 0.4$ ). В 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $1 - \bar{v}p_0 \approx 0.02$ ) граница не образовывалась, а в 80%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащей до 0.5 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, граница была нестабильной. В 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащей до 0.5 моль/л NaCl (1 моль/л), обозначаемой ниже как 1 М NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в которой  $1 - \bar{v}p_0 \approx -0.05$ , необходимая стабильность границы достигалась при достаточно большой концентрации полимера (от 0.2 до 0.5 г/дл для различных образцов ПА-С).

Различная способность ПА-С образовывать концентрационную границу при добавках в сер-

ную кислоту различных солей означает, что величина  $(1 - \bar{v}p_0)$  является не единственным фактором, определяющим стабильность границы. Некоторую роль здесь может играть различие средства к ПА-С разных солей, отмеченное в работе [8].

Расплывание диффузионной границы во времени показано на рис. За в виде зависимости  $\sigma^2$  от времени  $t$ , полученной для образца 6 ПА-С в наиболее подходящих (с точки зрения возможности образования границы) для диффузионных исследований растворителях: в воде (кривая 1), в 7%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (кривая 2) и в 1 М NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (кривая 3). По наклону кривых вычислены значения коэффициента диффузии  $D$ , которые сопоставлены с вязкостью растворителя  $\eta_0$ . Характеризующее размеры макромолекулы произведение  $D\eta_0$  оказалось равным для этих трех растворителей  $0.17 \times 10^{-7}$ ,  $0.12 \times 10^{-7}$  и  $0.13 \times 10^{-7}$  соответственно. Первое значение, явно завышенное, отражает влияние

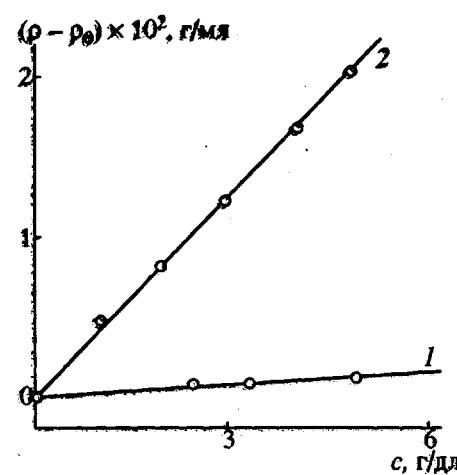


Рис. 2. Концентрационная зависимость плотности раствора ПА-С (образец 6) в 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1) и в воде (2) при 26°C.

Таблица 2. Характеристики растворителей и инкремент показателя преломления ПА-С в растворе при 26°C

Растворитель	$\rho_0$ , г/мл	$\eta_0 \times 10^2$ , г/см с	$n_D$	$dn/dc^*$ , мл/г
Вода	0.997	0.874	1.3322	0.23
7%-ная $H_2SO_4$	1.0428	1.0536	—	—
77%-ная $H_2SO_4$	1.6709	11.8	—	—
80%-ная $H_2SO_4$	1.694	—	—	—
96%-ная $H_2SO_4$	1.8293	18.2	1.4269	0.12
96%-ная $H_2SO_4$ + + 0.2 М $Na_2SO_4$	1.8390	—	—	—
96%-ная $H_2SO_4$ + + 0.4 М $Na_2SO_4$	1.8485	—	—	—
96%-ная $H_2SO_4$ + + 0.5 М $Na_2SO_4$	1.8530	25.8	—	—
96%-ная $H_2SO_4$ + + 0.7 М $Na_2SO_4$	1.8625	—	—	—
96%-ная $H_2SO_4$ + + 0.05 М $NaCl$	1.8305	19.2	—	—
96%-ная $H_2SO_4$ + + 0.3 М $NaCl$	1.8375	20.6	—	—
96%-ная $H_2SO_4$ + + 0.5 М $NaCl$	1.8430	21.5	—	0.20
96%-ная $H_2SO_4$ + + 1 М $NaCl$	1.8564	25.9	1.4296	0.19

\* Для образца 6.

зарядовых эффектов, ускоряющих диффузию макроионов ПА-С в водном растворе. Совпадение (в пределах экспериментальной погрешности) второго и третьего значений свидетельствует о том, что уже в 7%-ной  $H_2SO_4$  эти зарядовые эффекты вполне подавлены, так что дальнейшее увеличение ионной силы раствора (при переходе к третьему растворителю) не сопровождается понижением значения  $D\eta_0$ .

С другой стороны, как следует из рис. 4, в 1 М  $NaCl-H_2SO_4$  приведенная вязкость раствора  $\eta_{vd}/c$  линейно растет с увеличением  $c$  для всех образцов ПА-С. Этот факт доказывает отсутствие в растворе ПА-С в 1 М  $NaCl-H_2SO_4$  не только зарядовых эффектов, но и полиэлектролитного набухания макромолекул, столь сильного в водном растворе ПА-С (рис. 1).

Зависимости  $\sigma^2(t)$  для различных образцов ПА-С в 1 М  $NaCl-H_2SO_4$  даны на рис. 3б, а коэффициенты диффузии  $D$  – в табл. 1. Контрольные опыты подтвердили воспроизводимость данных и практическое отсутствие зависимости  $D$  от концентрации раствора при  $c \leq 0.5$  г/дл. Однако частичное перемешивание раствора в области границы при ее образовании (которого полностью избежать не удалось) приводило к заметной начальной дисперсии (отрезок, отсекаемый на оси ординат на рис. 3) и, как результат, – к значительному разбросу в значениях площади под диффузионной кривой  $Q$ . Поэтому значения  $dn/dc$ , полученные для ПА-С в данном растворителе и приведенные в табл. 1, следует рассматривать как оценочные.

#### Конформационные параметры

Совпадение гидродинамических свойств ПА-С в различных по растворяющей способности растворителях на основе серной кислоты, в том числе в условиях, близких к условиям осаждения полимера, показывает практическое отсутствие эффектов исключенного объема в системе ПА-С–1 М  $NaCl-H_2SO_4$ . Об этом же свидетельствуют измерения  $[\eta]$  при разных температурах (рис. 1а, кривые 2 и 3). Для образца 2 значения  $[\eta]$  при 26 и 65°C практически совпадают. Это означает отсутствие в системе ПА-С–1 М  $NaCl-H_2SO_4$  больших объемных

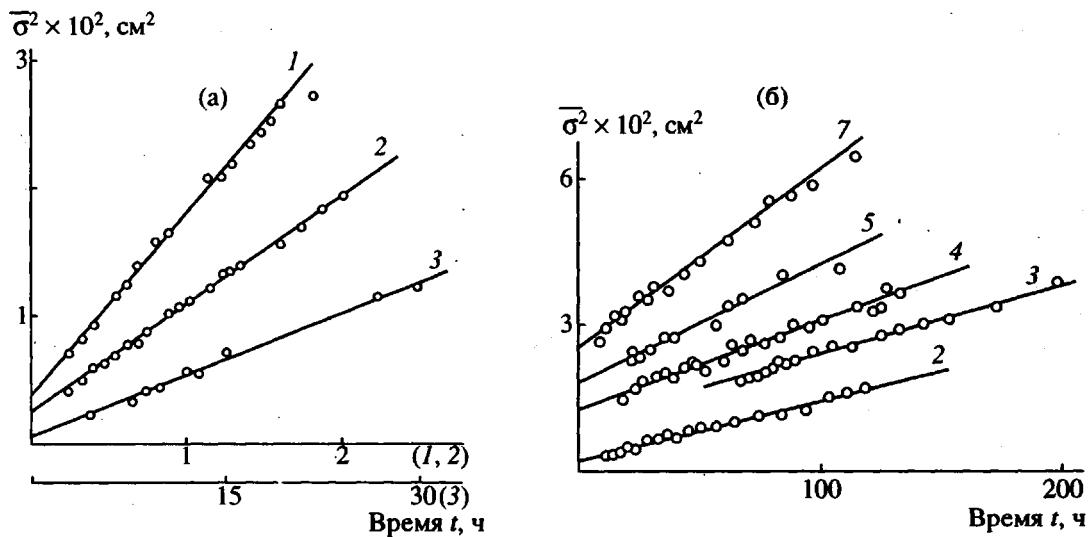


Рис. 3. Зависимость дисперсии диффузионной границы от времени; а – образец 6 ПА-С в воде (1), 7%-ной  $H_2SO_4$  (2) и 1 М  $NaCl-H_2SO_4$  (3); б – для различных образцов ПА-С в 1 М  $NaCl-H_2SO_4$  (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1).

эффектов или эффектов термического дезагрегации, которые приводили бы к заметному изменению асимметрии формы макромолекулы.

Поэтому дальнейшая обработка данных выполнена с привлечением теорий гидродинамических свойств персистентных цепей, учитывающих проницаемость макромолекул для растворителя и пренебрегающих объемными эффектами [13, 14]. Согласно этим теориям, значения  $D$  и  $[\eta]$  могут быть связаны с конформационными параметрами макромолекулы (длиной молекулы  $L$  и сегмента Куна  $A$ , поперечником  $d$  и массой единицы длины цепи  $M_L$ ) выражением [15]

$$1/(D^2[\eta]) = K_1 + K_2(D^3[\eta])^{-1/2}, \quad (1)$$

где

$$K_1 = (k/300\pi)(M_L\eta_0^2/A_0^3T^2)[\ln(A/d) - \gamma], \quad (2)$$

$$K_2 = (k/10P)(M_L\eta_0/A_0^3T)^{1/2}A^{-1/2}. \quad (3)$$

Здесь  $k$  – константа Больцмана,  $\eta_0$  – вязкость растворителя,  $T$  – абсолютная температура,  $A_0$  – гидродинамический инвариант [15], коэффициенты  $P$  и  $\gamma$  имеют значения 5.11 и 1.056 [14] соответственно. В области длин молекулы  $L$ , превышающих  $2.3 \text{ \AA}$ , в рамках теорий [13, 14] уравнение (1) должно быть линейным, а численные значения  $K_1$  и  $K_2$  определяются величинами  $A/d$  и  $M_L/A$ .

Зависимость  $(D^2[\eta])^{-1}$  от  $(D^3[\eta])^{-1/2}$  представлена на рис. 5. Данные, обработанные по методу наименьших квадратов, приводят к значению  $K_2 = (650 \pm 60)$  при  $K_1 = (1.3 \pm 0.3) \times 10^{13}$ . Коэффициент корреляции близок к единице,  $r = 0.989$ , что указывает на надежность полученной линейной аппроксимации и возможность оценки конформационных параметров молекулы из гидродинамических данных.

Величина  $M_L$  принята равной отношению массы мономерного звена  $M_0$  к его длине  $\lambda = 16.2 \text{ \AA}$ , рассчитанной по данным работы [9]. Подстановкой в уравнения (2) и (3) значения  $A_0 = 3.6 \times 10^{-10} \text{ эрг}/(\text{моль град}^{1/3})$ , установленного ранее в том же растворителе для полиамидбензимидазола [16], получены  $A\lambda = (1660 \pm 270) (\text{\AA})^2$ ,  $A = 100 \pm 20 \text{ \AA}$  и  $d = 6 \pm 2 \text{ \AA}$ . Последняя величина согласуется со значением  $d = 6 \text{ \AA}$ , следующим из парциального удельного объема ПА-С. Такой диаметр должен был бы иметь прямой цилиндр из полимерного вещества, для которого справедливо  $d = (4\bar{v}M_L/\pi N_A)^{1/2}$  [17].

Значение  $A$  для ПА-С выше, чем для ПМИА ( $48 \text{ \AA}$  [18]). Качественно этот результат согласуется с большей удаленностью друг от друга *m*-фениленовых циклов, определяющих в основном равновесную гибкость цепи ПА-С. По той же причине внутримолекулярное вращение вокруг

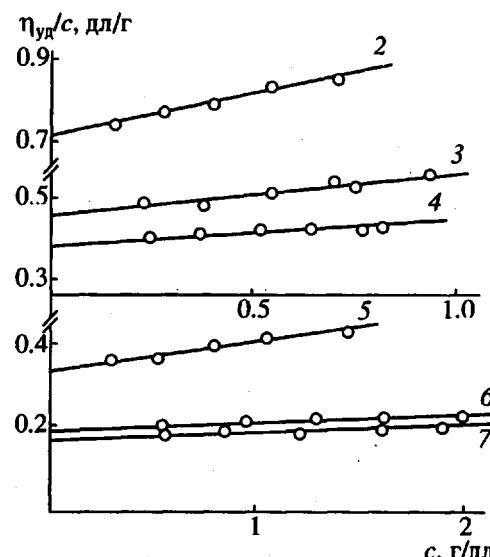


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости раствора от концентрации полимера для различных образцов ПА-С в 1 М  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $26^\circ\text{C}$  (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1).

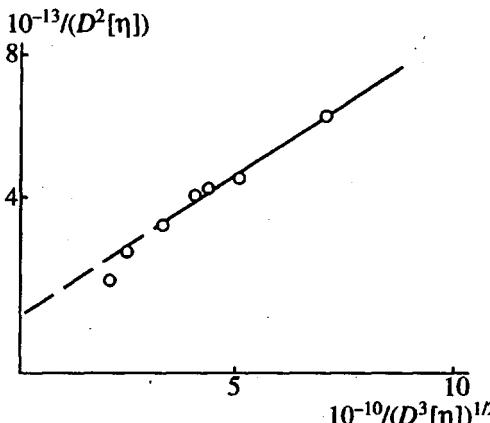


Рис. 5. Зависимость  $1/(D^2[\eta])$  от  $(D^3[\eta])^{-1/2}$  для образцов ПА-С в 1 М  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $26^\circ\text{C}$  (точки). Сплошная кривая – линейная аппроксимация положения точек в области  $L/A \geq 2.2$ .

валентных связей основной цепи ПА-С заторможено в меньшей степени, чем у ПМИА. Об этом свидетельствует тот факт, что число мономерных звеньев в сегменте Куна для ПА-С ( $s = A/\lambda = 6.2$ ) меньше, чем для ПМИА ( $s = 8.7$  [18]).

#### Молекулярно-массовые зависимости

Для зависимостей  $[\eta]$  и  $D$  от молекулярной массы  $M$  мы приняли выражения [19]

$$[\eta] = M^2(K_3 + K_4 M^{1/2})^{-3} \quad (4)$$

$$D = M^{-1}(K_5 + K_6 M^{1/2})$$

Коэффициенты  $K_3$  -  $K_6$  несложно связать с коэффициентами уравнения (1)  $K_1$  и  $K_2$

$$K_3 = 10^{43} (A_0 T / \eta_0)^2 K_1,$$

$$K_4 = 10^{13} (A_0 T / \eta_0)^{1/2} K_2,$$

$$K_5 = 100 (A_0 T / \eta_0)^3 K_1,$$

$$K_6 = 10 (A_0 T / \eta_0)^{3/2} K_2.$$

Спринятым выше значением  $A_0 = 3.6 \times 10^{-10}$  эрг/(моль град<sup>1/2</sup>) для ПА-С в 1 М NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в области  $M = (3 - 35) \times 10^3$  получены  $K_3 = (48 \pm 11)$ ;  $K_4 = (0.90 \pm 0.08)$ ;  $K_5 = (9 \pm 2) \times 10^{-5}$ ;  $K_6 = (1.7 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ .

В области молекулярных масс от  $8 \times 10^3$  до  $35 \times 10^3$  полученная зависимость (4) может быть аппроксимирована уравнением Марка-Куна  $[\eta] = 9.3 \times 10^{-3} M^{0.9 \pm 0.1}$ . В сравнении с ПМИА ( $[\eta] \sim M^{0.82}$  [18]) можно отметить более сильную зависимость  $[\eta](M)$  для ПА-С в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в соответствии с более высокой равновесной жесткостью молекул ПА-С.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование диффузии ПА-С в концентрированной серной кислоте оказалось, таким образом, возможным лишь при добавлении в нее значительного количества NaCl. Значение  $[\eta]$  при добавлении соли практически не изменяется, поэтому конформацию макромолекул ПА-С в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> можно считать близкой к ее конформации в использованном нами растворителе 1 М NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Гидродинамические данные удовлетворительно согласуются с данными по растворам других ароматических (не сульфодержащих) полиамидов в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Это значит, что гидродинамические свойства ПА-С в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> определяются геометрической структурой макромолекул, а не наличием ионогенных групп, которые существенно влияют на молекулярные размеры и гидродинамические свойства ПА-С в водных растворителях [4, 8].

### Hydrodynamic Behavior of an Aromatic Polyamide Containing Sulfo Groups in Concentrated Sulfuric Acid

P. N. Lavrenko, O. V. Okatova, D. S. Pikunov, G. M. Pavlov, and Yu. A. Fedotov

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Abstract** — The translational diffusion of an isophthalic-acid-derived aromatic polyamide (PA) containing sulfo groups was studied in water, 7% aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and concentrated sulfuric acid with NaCl additives. In 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M NaCl, the intrinsic viscosity  $[\eta]$  and diffusion coefficient are related to the molecular mass  $M$  of PA by the formulas  $[\eta] = M^2 (48 + 0.9 M^{1/2})^{-3}$ ,  $D = 10^{-6} M^{-1} (90 + 1.7 M^{1/2})$ , which are valid for  $M$  values ranging from  $3 \times 10^3$  to  $35 \times 10^3$ . The parameters of PA conformation are evaluated. The features of the hydrodynamic behavior of PA in aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions of various concentrations and in 96% sulfuric acid with the addition of various salts are discussed.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Arpin M., Strazielle C. // Compt. rend. C. 1975. V. 280. P. 1293.
- Jadhav J.Y., Krigbaum W.R., Preston J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 2. P. 538.
- Hatke W., Schmidt H.-W., Heitz W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 10. P. 1387.
- Vandenberg E.J., Diveley W.R., Filar L.J., Patel S.R., Barth H.G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 11. P. 3745.
- Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина Н.А., Камалевский Е.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 403.
- Zhang B., Weiss R.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. № 1. P. 91.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. М.: Наука, 1986. С. 76, 84.
- Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина Н.А., Артемов Д.Ю., Януль Н.А., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1127.
- Lavrenko P.N., Okatova O.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 2. P. 633.
- Лавренко П.Н., Раглис В.В. // Приборы и техника эксперимента. 1986. № 2. С. 313; 1986. № 5. С. 5.
- Лавренко П.Н., Окатова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2640.
- Никонов В.З., Соколов Л.Б. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 9. С. 1529.
- Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
- Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
- Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Bushin S.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1984. V. 22. № 11 (2-2). P. 3447.
- Витовская М.Г., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Астапенко Э.П., Новаковский В.Б., Бушин С.В., Диденко С.А., Авторова Л.В., Токарев А.В., Кудрявцев Г.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1959.
- Tsuji T., Norisuye T., Fujita H. // Polymer J. 1975. V. 7. № 5. P. 558.
- Лавренко П.Н., Окатова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 42.
- Lavrenko P.N. // Polymer. 1990. V. 31. № 8. P. 1481.