

УДК 541.64:535.55:539.199

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИДИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНТЕРЕФТАЛАМИДА

© 1996 г. И. Н. Штеникова*, Т. В. Филиппова*, А. В. Волохина**, П. Н. Лавренко*

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31** Научно-производственное объединение "Химволокно"
149009 Мытищи Московской обл., ул. Колонцова, 5

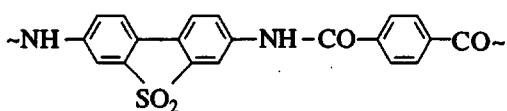
Поступила в редакцию 28.06.95 г.

Методами ДЛП в потоке и вискозиметрии исследованы оптические и гидродинамические свойства макромолекул полидифениленсульфонтерефталамида в серной кислоте. Анализ экспериментальной зависимости оптического коэффициента сдвига от молекулярной массы позволил определить оптическую анизотропию молекулярного сегмента, мономерного звена и равновесную жесткость исследуемых макромолекул. Установлено, что макромолекулы исследуемого гетероциклического полиамида имеют конформацию кинетически жесткого клубка.

Ароматические ПА *пара*-структуры образуют в концентрированных растворах упорядоченную ЖК-мезофазу, которая обусловливает высокую ориентацию макромолекул и возможность получения на основе этих полимеров высокопрочных волокон. На молекулярном уровне, как показали специальные исследования [1, 2], эти особенности макромолекул ароматических ПА определяются *пара*-положением фениленовых колец и *транс*-конфигурацией амидных групп – конформацией “коленчатого вала” [2].

Одним из способов модификации волокон, повышения их прочности, модуля упругости и некоторых других технологических показателей является введение сомономерных звеньев, содержащих различные гетероциклы [3, 4]. Влияние химической природы гетероцикла на свойства волокнообразующего полимера и волокон на его основе рассмотрено, например, для поли-*n*-фенилентерефталамида (ППФТФА) [3].

В настоящей работе исследована молекулярная конформация и оптическая анизотропия такого модифицированного введением сомономерных звеньев ПА – полидифениленсульфонтерефталамида (ПФСТФА):



ПФСТФА отличается от ППФТФА наличием гетероцикла – дубензофенксульфона [3]. Данный полимер, как и ППФТФА, растворим только в концентрированной серной кислоте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ряд образцов ПФСТФА, различающихся по ММ исследовали методами вискозиметрии и ДЛП в потоке. Для расширения интервала ММ использовали методику, разработанную ранее [5] для одного из гетероциклических ПА: проведена термодеструкция раствора образца 2 в серной кислоте в запаянных ампулах с варьированием температуры нагревания ампулы от 70 до 105°C в течение постоянного времени – 100 ч. Как и для ранее изученного полимера [5], в зависимости от температуры нагревания вследствие термодеструкции образца характеристическая вязкость $[\eta]$ раствора падала. Полученные таким методом образцы в таблице отмечены звездочкой.

Измерения $[\eta]$ и ДЛП выполняли в 96%-ной серной кислоте, ее вязкость $\eta_s = 22 \text{ сП}$, плотность $\rho_s = 1.843 \text{ г/см}^3$. Значения $[\eta]$ определяли в вискозиметре Оствальда со временем истечения растворителя 62.4 с. Графики зависимости приведенной вязкости η_i/c от концентрации раствора с представлены на рис. 1, а величины $[\eta]$ – в таблице.

ДЛП для измерения по описанной ранее методике [4] в тefлоновом динамооптиметре с внутренним ротором. Высота ротора по ходу луча 6 см, зазор между ротором и статором составляет 0.055 см. Измерения проводили в области градиентов скорости $g \leq 300 \text{ с}^{-1}$, что обеспечивало необходимую ламинарность потока. Динамооптические посто-

янные $[n] = \lim_{gc\eta_s} \frac{\Delta n}{g c \eta_s}$ определяли экстраполяцией

на нулевой градиент скорости $g \rightarrow 0$ и нулевую концентрацию раствора $c \rightarrow 0$ (рис. 2). Отношение $[n]$ к $[\eta]$ дает оптический коэффициент сдвига $[\eta]/[\eta]$; эта макроскопическая величина характе-

Гидродинамические и оптические характеристики образцов ПФСТФА в серной кислоте

Образец, №	$[\eta] \times 10^{-2}$	$[n]/[\eta] \times 10^{10}$	$[\chi/g] \times 10^5$	G_1	$M_{[\chi/g]} \times 10^{-4}$	$M \times 10^{-4}$	G_2
1	9.0	460 ± 30	35	0.82	5.76	6.76	0.64
2	8.0	460 ± 40	30	0.89	5.55	5.69	0.71
3	7.0	450 ± 30	23	1.03	4.86	4.79	0.82
4	6.5	450 ± 30	23	0.89	5.24	5.25	0.70
5	4.25	460 ± 30	12	1.2	4.18	3.16	0.99
6*	4.0	440 ± 30	7.5	0.87	2.78	2.95	0.71
7*	1.95	340 ± 10	1.8	0.58	1.37	1.58	0.65
8*	1.0	280 ± 10	0.66	0.94	0.98	0.91	0.80
9*	0.48	200 ± 5	—	—	—	0.53	—
10*	0.36	170 ± 10	—	—	—	0.43	—
11*	0.15	167	—	—	—	0.23	—
12	0.09	130	—	—	—	0.17	—
13*	0.06	45	—	—	—	0.13	—

ризует наблюдаемое ДЛП и оптические свойства растворенных макромолекул. Величины $[n]/[\eta]$ также приведены в таблице.

Для образцов ПФСТФА с $[\eta] \geq 1 \times 10^2$ наблюдали зависимость угла ориентации осей макромолекул в потоке ϕ от градиента скорости и в меньшей степени от концентрации раствора. На рис. 3 представлена зависимость величины ϕ от g , а на

рис. 4 величины $\left(\frac{45^\circ - \phi}{g}\right)_{g \rightarrow 0} = (\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ от кон-

центрации раствора c . Углы, образуемые оптической осью раствора и направлением потока, для всех растворов лежат в области $35^\circ - 45^\circ$ (рис. 3). Это позволило вполне надежно путем двойной экстраполяции получить значения характеристического угла ориентации $[\chi/g] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left(\frac{45^\circ - \phi}{g} \right)$,

которые также приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости η_i/c от концентрации c (рис. 1) и ϕ от градиента скорости соответствуют теоретическим зависимостям указанных параметров для растворов макромолекул. Это является экспериментальным подтверждением молекулярной дисперсности исследуемых растворов.

В растворах всех образцов ПФСТФА в серной кислоте наблюдается положительное ДЛП. Положительный знак Δn означает, что поляризуемость макромолекулы вдоль основной цепи (оси наибольшей вытянутости молекулы) α_1 больше, чем в перпендикулярном — α_2 . Это характерно для молекул, не содержащих больших оптически анизотропных боковых групп [6]. Можно пола-

гать, что в данном случае оптическая анизотропия молекулы определяется разностью поляризуемостей элементов основной цепи. Однако следует иметь в виду, что инкремент показателя преломления системы ПФСТФА — серная кислота не равен нулю ($\Delta n/\Delta c \approx 0.29$). Это означает, что возможно влияние оптического эффекта формы на ДЛП. Однако как будет показано ниже, ММ изучаемых образцов невелики ($M \leq 6 \times 10^4$), и следовательно, роль эффекта макроформы, зависящего от M , незначительна.

Величина наблюдаемого для молекул ПФСТФА в серной кислоте ДЛП велика и сопоставима только с соответствующими величинами для ППФТФА [7], поли-*n*-бензамида (ППБА) [8] и полиамидбензимидазола (ПАБИ) [4]. Характерной особенностью ДЛП для ПФСТФА (таблица) является и то, что оптический коэффициент сдвига $[n]/[\eta]$ существенно зависит от $[\eta]$ образца,

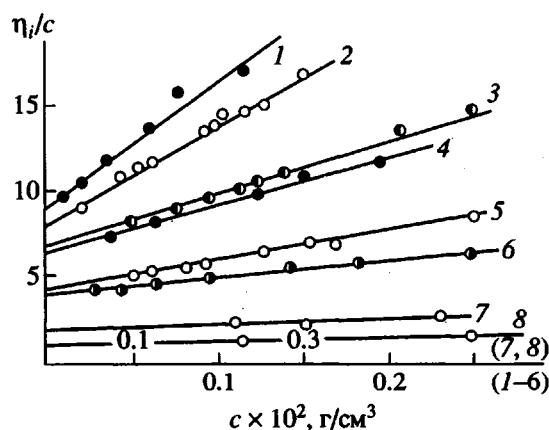


Рис. 1. Зависимость η_i/c от концентрации c для образцов ПФСТФА в H_2SO_4 ; цифры у прямых соответствуют номерам образцов в таблице.

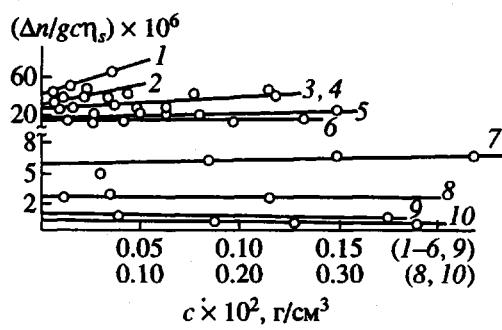


Рис. 2. Зависимость $\Delta\eta/gc\eta_s$ от концентрации c для образцов ПФСТФА в H_2SO_4 ; цифры у прямых соответствуют номерам образцов в таблице.

а следовательно, от размеров макромолекулы. Такой характер изменения величины $[\eta]/[\eta]$ в зависимости от $[\eta]$ (т.е. от M) является экспериментальным доказательством повышенной равновесной жесткости исследуемых макромолекул, поскольку для макромолекул гибкоцепных полимеров самого разного строения характерно постоянство величины $[\eta]/[\eta]$ в широком диапазоне ММ [1].

Следовательно, две указанные выше особенности наблюдаемого ДЛП молекул ПФСТФА – большая величина оптического коэффициента сдвига $[\eta]/[\eta]$ и его зависимость от $[\eta]$ – позволяют подойти к анализу конформационных свойств исследуемых макромолекул с использованием теории оптических и гидродинамических свойств кинетически жестких червеобразных цепей [1]. Для сопоставления экспериментальных данных по ДЛП с теорией необходимо знание ММ образцов. Для определения M в настоящей работе использованы экспериментальные значения характеристических углов ориентации $[\chi/g]$ и характеристические вязкости.

Характеристический угол ориентации макромолекул в потоке определяется коэффициентом вращательной диффузии D_r молекул и связан с ним уравнением $[\chi/g] = (12D_r)^{-1}$ [1]. Для жесткоцепных молекул величины D_r и $[\eta]$ могут быть использованы для определения ММ исследуемых образцов по следующему уравнению [1]:

$$M[\eta]\eta_r D_r = FRT, \quad (1)$$

где F – коэффициент, для палочкообразных молекул, равный $2/15$, который слабо растет с увеличением кривизны молекулы, R – универсальная газовая постоянная и T – абсолютная температура.

Уравнение (1) может быть представлено в другой форме, связывающей непосредственно величины $[\chi/g]$ и M :

$$[\chi/g] = GM[\eta]\eta_r/RT \quad (2)$$

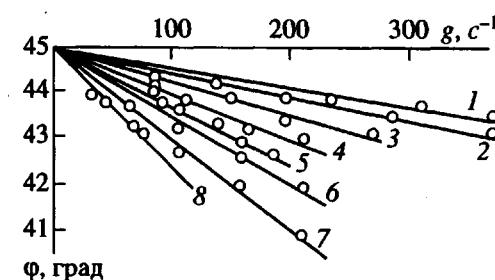


Рис. 3. Зависимость угла ориентации ϕ от градиента скорости g для растворов ПФСТФА в H_2SO_4 . 1–3 – образец 5, 4–8 – образец 1. $c \times 10^2 = 0.045$ (1); 0.08 (2); 0.15 (3); 0.014 (4); 0.02 (5); 0.03 (6); 0.054 (7) и 0.1 г/см^3 (8).

Теоретический коэффициент G определяется свойствами модели, с помощью которой описывается гидродинамическое поведение частицы в потоке. Этот коэффициент зависит от степени гибкости макромолекулы и гидродинамического взаимодействия в цепи. Коэффициент G для кинетически жестких гауссовых клубков значительно выше, чем для гибких клубков и слабо зависит от гидродинамического взаимодействия [1, 4, 9]. Для выбора численного значения коэффициента G для молекул ПФСТФА проведена предварительная оценка ММ исследуемых образцов следующим образом.

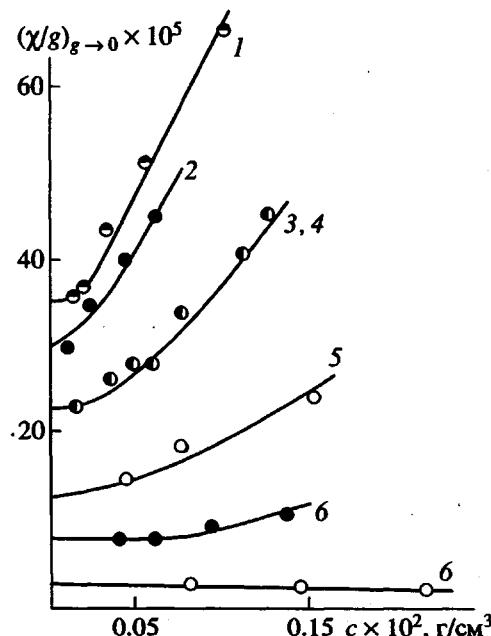


Рис. 4. Зависимость приведенного угла ориентации $(\chi/g)_{g \rightarrow 0}$ от c ; цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Величины $[\eta]$ и $[\chi/g]$ ПФСТФА сопоставлены с соответствующими характеристиками молекул наиболее близкого по строению полимера ППФТФА также в серной кислоте.

Во-первых, по характеристическим вязкостям $[\eta]$ в соответствии с уравнением, полученным для молекул ППФТФА [10]

$$[\eta] = M^2(48 + 0.42M^{1/2})^{-3} \quad (3)$$

рассчитаны M молекул ПФСТФА.

Во-вторых, по формуле (2) с использованием экспериментальных величин $[\chi/g]$ и полученных по формуле (3) значений $M_{[\eta]}$ определены коэффициенты G_1 для молекул ПФСТФА (таблица). Из значений G_1 найдена средняя величина $G_1 = 0.90 \pm 0.03$, и она использована для расчета $M_{[\chi/g]}$ молекул ПФСТФА по формуле (2) и по экспериментальным величинам $[\chi/g]$ и $[\eta]$. Полученные таким образом значения $M_{[\chi/g]}$ также приведены в таблице.

По величинам $M_{[\chi/g]}$ и $[\eta]$ рассчитано уравнение, связывающее значения $M_{[\chi/g]}$ и $[\eta]$ для молекул ПФСТФА в серной кислоте, имеющее следующий вид:

$$[\eta] = M^2(49.2 + 0.469M^{1/2})^{-3} \quad (4)$$

На рис. 5 эта зависимость представлена графически (кривая 2), точки соответствуют $M_{[\chi/g]}$ ПФСТФА, приведенным в таблице. Для сравнения на рис. 5 дана соответствующая зависимость для ППФТФА по уравнению (3) (кривая 1).

Сопоставление кривых 1 и 2 свидетельствует о близости M сравниваемых полимеров при одной и той же величине $[\eta]$; смещение кривой 2 вдоль оси ординат обусловлено различием ММ мономерных звеньев этих полимеров M_0 (119 для ППФТФА и 376 для ПФСТФА) и соответственно величин M_L (18.3×10^8 для ППФТФА и 22.4×10^8 для ПФСТФА), $M_L = M_0/\lambda$ – молекулярная масса единицы длины цепи. Этот вывод позволяет полагать, что уравнение (4), полученное для ПФСТФА, разумно отражает связь между M образцов исследуемого полимера и его $[\eta]$.

Для анализа экспериментальных данных по ДЛП молекулярная масса всех образцов ПФСТФА рассчитаны по $[\eta]$ с использованием уравнения (4) (таблица).

Для получения количественной информации о равновесной жесткости молекул ПФСТФА может быть рассмотрена зависимость оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$ от ММ.

Для типичных гибкоцепных полимеров величина $[n]/[\eta]$ остается практически постоянной во всей области ММ, лежащих за пределами области олигомеров. Напротив, в растворах жесткоцепных полимеров оптический коэффициент сдвига резко меняется с ММ. Это наблюдается и для ПФСТФА (рис. 6). Величина $[n]/[\eta]$ в области

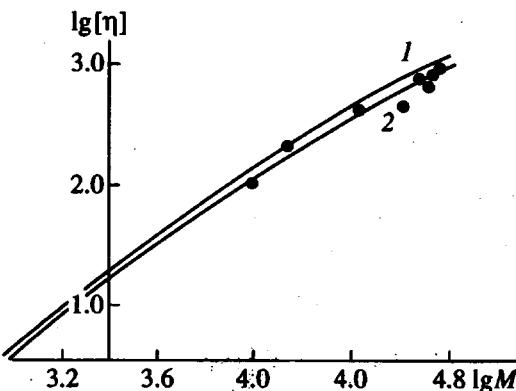


Рис. 5. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$: 1 – ППФТФА (уравнение (3)); 2 – ПФСТФА (уравнение (4)); точки – экспериментальные данные, где $M_{[\chi/g]}$ определено из уравнения (2) при $G_1 = 0.90$.

достаточно больших ММ стремится к постоянному значению. С уменьшением M отношение $[n]/[\eta]$ резко уменьшается, приближаясь к нулю при $M \rightarrow 0$. Экспериментальная зависимость $[n]/[\eta]$ от M может быть представлена в виде

$$[n]/[\eta] = B\beta AM/(M + M_s), \quad (5)$$

где $M_s = M_0S = AM_L$. Здесь M_L и M_s – ММ единицы длины цепи и сегмента Куна соответственно; S – число мономерных звеньев в сегменте Куна; A – его длина; B – оптический коэффициент, равный $\frac{4\pi(n^2 + 2)^2}{45nkT}$; β – оптическая анизотропия единицы длины цепи. Согласно формуле (5), зависимость $[n]/[\eta]$ от M представляется кривой (рис. 6), ее предельное значение при $M \rightarrow \infty$ $(\frac{[n]}{[\eta]})_{\infty} = B\beta A$,

а начальный наклон $(\frac{\partial[n]/[\eta]}{\partial M})_{M \rightarrow 0} = B\beta/M_L$.

Тогда отношение предела к начальному наклону равно $AM_L = M_s$, т.е. ММ сегмента.

Анализ кривой на рис. 6 позволяет полагать, что для исследуемого полимера предельное значение оптического коэффициента сдвига может быть принято $([n]/[\eta])_{\infty} = (500-520) \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{г}$ (рис. 6, прямая 1).

Определение начального наклона кривой (рис. 6) экспериментально гораздо сложнее и сопряжено с большой погрешностью и в оценке $[n]/[\eta]$, и особенно в оценке малых величин M . Поэтому на рис. 6 для сопоставления приведен начальный наклон зависимости $[n]/[\eta]$ от M для исследованного ранее полимера – ПАБИ [4]. Это сопоставление правомочно, так как начальный наклон определяется следующими величинами: B и β , где B – коэффициент, одинаковый для обоих полимеров, поскольку измерения выполнены в

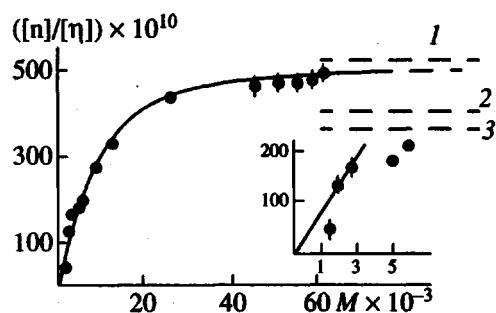


Рис. 6. Зависимость оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$ от ММ. Штриховые линии – ПФСТФА (1), ППФТФА (2) и ПАБИ (3). На вставке показана зависимость начального наклона зависимости $[n]/[\eta]$ от M .

одном растворителе – серной кислоте; β – оптическая анизотропия единицы длины; экспериментальные данные для ряда ароматических полиамидов свидетельствуют о близости их величин β [1] и M_L . Величины M_0 тоже близки значению $M_0 = 376$ для ПФСТФА и 355 для ПАБИ.

Сравнение начального наклона кривой на рис. 6 и экспериментальных точек для низкомолекулярных образцов ПАБИ [4] позволяет полагать, что эта прямая соответствует начальному наклону $\frac{d[n]/[\eta]}{dM}$, равному $(65 \pm 5) \times 10^{-13}$. Тогда отношение предельного значения $([n]/[\eta])_\infty$ к начальному наклону кривой дает значение $M_* = 8.0 \times 10^3$ и соответственно число мономерных звеньев в сегменте Куна $S = 21$. По величине начального наклона, равного $B\beta/M_L$ можно оценить параметр β/M_L . Для ПФСТФА он равен 82.64×10^{-13} . Определение оптической анизотропии единицы длины молекулы β , величины $\Delta a = \beta\lambda$, а также размера

сегмента молекулы $A = \lambda S$ требует определения параметра λ для исследуемой молекулы. Анализ величины λ – длины проекции мономерного звена на ось молекулы – позволяет выбрать приведенное ниже значение.

Структура повторяющегося звена ароматического ПА, содержащего гетероцикл, значительно сложнее, чем структура мономерного звена обычных гибкоцепных полимеров и даже ароматических ПА типа ППФТФА [7]. В исследуемой макромолекуле к “коленчатому валу” присоединяется сложный гетероцикл – дибензотиофенсульфон (рис. 7). Структура этого гетероцикла определена рентгенографически [11] и показано, что угол между осями бензольных колец в гетероцикле равен 161° (угол между прямыми, соединяющими атомы углерода 1–2 и 3–4). На рис. 7 представлены два из пяти возможных способа присоединения гетероцикла по отношению к фениленовым циклам: *транс-цис-транс* и *транс-транс-транс*. Анализ возможных конфигураций мономерного звена молекулы ПФСТФА позволяет полагать, что максимально вытянутая структура мономерного звена соответствует чередованию *транс-цис-транс*-присоединений. Как видно из рис. 7, переход от *транс*-формы к *цис*-форме гетероцикла не приводит к заметному изменению как длины проекции мономерного звена λ на основное направление полимерной цепи, так и угла наклона осей вращения ароматических циклов. Полагая все валентные углы в амидных группах и фениленовых циклах цепи равными 120° , а длину каждой валентной связи $l = 1.4 \text{ \AA}$ [12], со значительной степенью точности получаем приведенные ниже величины λ для пяти кон-

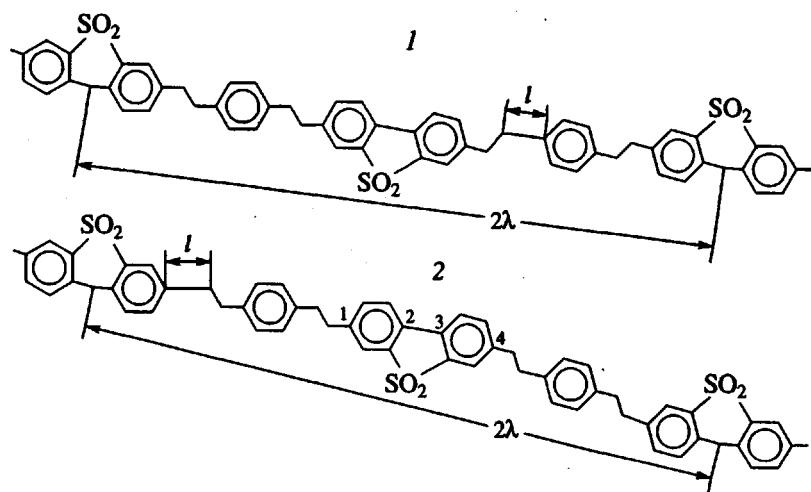


Рис. 7. Мономерное звено ПФСТФА в полностью вытянутой конформации для *транс-цис-транс*- (1) и *транс-транс-транс*-конфигураций (2).

фигураций мономерного звена исследуемого полимера:

<i>транс-транс-транс</i>	16.8 Å
<i>транс-цис-транс</i>	17.0 Å
<i>транс-транс-цис</i>	16.8 Å
<i>транс-цис-цис</i>	16.8 Å
<i>цис-цис-цис</i>	16.6 Å

Как видно, среднее значение $\lambda = (16.8 \pm 0.2)$ Å. При такой оценке λ длина сегмента Куна A для ПФСТФА равна (350 ± 10) Å, а оптическая анизотропия мономерного звена $\Delta a = 310 \times 10^{-25}$ см³.

Полученная оценка равновесной жесткости $A = (350 \pm 10)$ Å свидетельствует о том, что молекулы ПФСТФА являются жесткими. Введение данного гетероцикла (дibenзотиофенсульфона) в мономерное звено ППФТФА повышает равновесную жесткость молекул: сегмент Куна A = 300 Å для ППФТФА и 290 Å для ПАБИ. Эта оценка коррелирует и с предельным значением ДЛП: $[\eta]/[\eta]_e$ для ППФТФА и для ПАБИ ниже, чем $[\eta]/[\eta]_e$ для ПФСТФА (рис. 6).

Измерения ДЛП выполнены в системе полимер–растворитель, где показатели преломления полимера n_k и растворителя n_s не равны, поэтому в растворе возникает дополнительное ДЛП – оптический эффект формы. Он состоит из двух частей: первая – эффект макроформы $[\eta]_e$, зависящий от ММ молекулы и асимметрии ее формы, вторая часть – эффект микроформы $[\eta]_{fs}$, который определяется размером сегмента макромолекулы M_s и асимметрией его формы $(L_2 - L_1)_s$. Суммарное ДЛП $[\eta]$ молекулы, оптические свойства которой соответствуют свойствам гауссова клубка, может быть выражено следующим образом:

$$[\eta] = [\eta]_e + [\eta]_{fs} + [\eta]_{sf} \quad (6)$$

Здесь $[\eta]_e$ – собственное ДЛП, наблюдаемое в растворе макромолекул, где $n_k = n_s$, т.е. ДЛП, обусловленное собственной оптической анизотропией макромолекулы, величиной $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$,

$$[\eta]_{sf} = [0.058(n_s^2 + 2)^2 \times \\ \times (n_k^2 - n_s^2)^2 \Phi M] / \pi \rho^2 n_s^3 RT \quad (7)$$

$$[\eta]_{sf} / [\eta] \sim (\alpha_1 - \alpha_2)_{sf} \quad (8)$$

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{sf} = (\Delta n / \Delta c)^2 M_0 S (L_2 - L_1)_s / 4 \pi^2 \bar{v} N_A$$

Эффект макроформы, как показывает расчет по формуле (7), для максимальной ММ не превышает 1–2% всей величины измеряемого ДЛП при константе Флори $\Phi = 2.87 \times 10^{23}$.

Оценка эффекта микроформы выполнена по формуле (8) с использованием эксперименталь-

ных величин $\Delta n / \Delta c = 0.29$; $M_0 = 376$; $S = 21$ и удельный парциальный объем $\bar{v} = 0.7$ см³/г. Оптическая анизотропия сегмента, обусловленная эффектом микроформы, для молекул ПФСТФА составляет от 15% (при $(L_2 - L_1)_s = \pi$) до 35% при $(L_2 - L_1)_s = 2\pi$ суммарной анизотропии сегмента. Это означает, что предельное значение величины $[\eta]/[\eta]_e$ для молекул ПФСТФА за счет эффекта формы может быть на 15–35% выше, чем величина $[\eta]/[\eta]_e$, т.е. вследствие высокой равновесной жесткости исследуемых макромолекул измеряемое ДЛП в растворах ПФСТФА существенно повышается за счет эффекта микроформы. Однако это не изменяет результат сопоставления предельных значений ДЛП $[\eta]/[\eta]_e$ молекул ПФСТФА, ППФТФА и ПАБИ, поскольку изменения ДЛП полимеров выполнены в одном растворителе и степени равновесной жесткости данных полимеров (величины S) близки. Однако следует отметить, что теоретическое рассмотрение эффектов макро- и микроформы, равно как и использование формул (7) и (8), относится только к той области ММ, где оптические свойства макромолекул соответствуют свойствам гауссова клубка. Это означает, что приведенные оценки имеют смысл только в области M , в которой величина $[\eta]/[\eta]_e$ не зависит от M . Можно полагать, что эффект макроформы, зависящий от M , будет убывать с уменьшением M . Вопрос об эффекте микроформы при малых ММ и больших размерах сегмента, когда макромолекула содержит доли сегмента, в настоящее время не решен.

Экспериментальные результаты, полученные для углов ориентации макромолекул ПФСТФА в потоке также можно сопоставить с M , рассчитанными по формуле (4). По экспериментальным величинам $[\chi/g]$ по формуле (2) определены коэффициенты G_2 образцов ПФСТФА, а на графике рис. 8 построена их зависимость от M . Там же для сравнения приведены соответствующие данные для ППФТФА и ПАБИ. Характер зависимости $G(M)$ является общим [1] и для ПФСТФА и ранее исследованных *пара*-арomaticких ПА с повышенной равновесной жесткостью цепи. Среднее значение коэффициента G_2 при больших M можно для ПФСТФА полагать равным 0.75 ± 0.05 . Эта величина G_2 совпадает практически с величинами G для ППФТФА и несколько превышает значения G для ПАБИ в той же области M . Численное значение коэффициента G_2 (в соответствии с теорией [9]) отражает существенное влияние протекаемости макромолекулярного клубка исследуемых молекул. Учитывая, что это все полимеры со значительной равновесной жесткостью, можно считать, что повышенное значение $G_2 \approx 0.75$, полученное экспериментально для ПФСТФА, отражает специфику молекулярной структуры полимеров такого типа и в первую

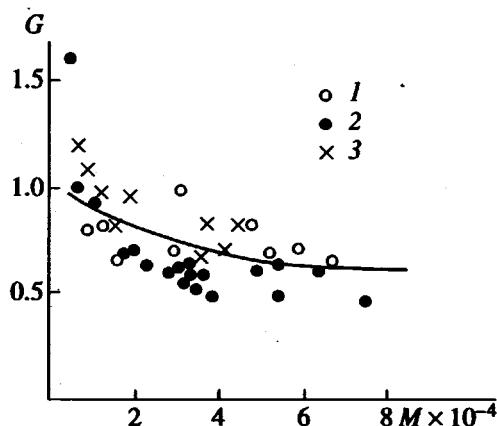


Рис. 8. Зависимость коэффициента G от M : 1 – ПФСТФА, 2 – ПАБИ, 3 – ППФТФА.

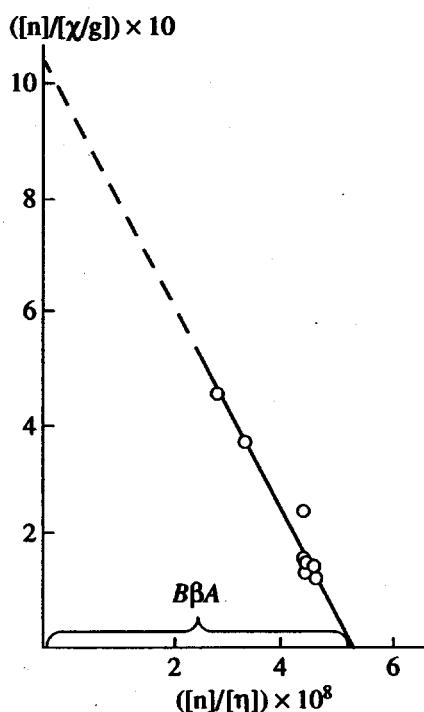


Рис. 9. Зависимость величины $[n]/[\chi/g]$ от $[n]/[\eta]$ для молекул ПФСТФА в H_2SO_4 .

очередь является следствием повышенной кинетической жесткости их молекулярных цепей по крайней мере в представленной области M .

Это вывод можно использовать для сопоставления оптических $[n]$ и гидродинамических $[\chi/g]$ характеристик молекул ПФСТФА, полученных из данных по ДЛП. Для кинетически жестких червеобразных цепей в области ММ, в которой коэффициент G можно принять постоянным, зависимость $[n]/[\chi/g]$ от $[n]/[\eta]$ должна быть линейной [1]. Для жесткоцепных ароматических полимеров такая закономерность действительно наблюдается [1, 6]. Для исследуемого полимера это иллюстрирует рис. 9, где представлены экспери-

ментальные значения $[n]/[\chi/g]$ в зависимости от $[n]/[\eta]$. Видно, что в пределах погрешности эксперимента (а это главным образом погрешность в определении $[\chi/g]$) зависимость $[n]/[\chi/g]$ от $[n]/[\eta]$ может быть аппроксимирована прямой

$$\begin{aligned} [n]/[\chi/g] = & RT(\eta_s G)^{-1} \times \\ & \times [B\beta/M_L - (AM_L)^{-1}([n]/[\eta])], \end{aligned} \quad (9)$$

которая по оси абсцисс отсекает отрезок $([n]/[\eta])_{\infty}$, т.е. предельное значение $([n]/[\eta])$ при $M \rightarrow \infty$, а на оси ординат – отрезок $BRT\beta/\eta_s GM_L$.

Используя эту экспериментальную зависимость, можно определить β и A (если M_L известно) или анизотропию мономерного звена Δa и число мономерных звеньев S в сегменте Куна. Если возможность экстраполяции в области $([n]/[\eta]) \rightarrow 0$ затруднена, то можно использовать наклон прямой к оси абсцисс $d([n]/[\chi/g])/d([n]/[\eta]) = -RT(\eta_s G)^{-1}AM_L$. Соответствующий расчет для ПФСТФА дает величины $\beta = 20 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ и $A = (340 \pm 10) \text{ \AA}$ при $\lambda = 16.8 \text{ \AA}$.

Следовательно, можно отметить, что анализ данных по ДЛП без использования ММ и предположений, которые при этом были сделаны, дает сведения об оптической анизотропии молекул ПФСТФА и ее равновесной жесткости, хорошо коррелирующие с приведенными выше результатами по оценке β и A . Хорошее согласие результатов, полученных с использованием различных теоретических представлений об оптических $[n]/[\eta]$ и гидродинамических $[\chi/g]$ параметрах кинетически жестких червеобразных цепей, позволяет считать обоснованной применимость используемых закономерностей.

По экспериментально наблюдаемым большим величинам $([n]/[\eta])_{\infty}$ и по количественной оценке жесткости (величине A) следует, что модификация мономерного звена ПФСТФА путем введения гетероцикла повышает равновесную жесткость молекул ПФСТФА, а величина β – оптическая анизотропия молекулы на единицу длины – совпадает практически с соответствующими величинами для других ароматических ПА [1]. Повышение равновесной жесткости молекул ПФСТФА по сравнению с ПАБИ и ППФТФА обусловлено, по нашему мнению, введением “жесткого” гетероцикла, практически неискажающего (вследствие малой искривленности) конформацию “коленчатого вала”, но увеличивающего длину “жесткого” участка молекулярной цепи.

Вывод о возрастании жесткости молекул ПФСТФА коррелирует с изменением некоторых технологических свойств этого модифицированного полимера [3]: введение сомономерных звеньев в молекулярную цепь ППФТФА позволяет повысить прочность и модуль упругости волокон на основе ПФСТФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 379.
2. Tsvetkov V.N., Shtennikova I.N. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 2. P. 306.
3. Рождественская Т.А., Тиканова Л.Я., Волохина А.В., Шельцын В.К., Квятко И.Я., Мигачев Г.И., Кудрявцев Г.И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 389.
4. Shtennikova I.N., Peker T.V., Garmonova T.I., Mikhailova N.A. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 10. P. 1003.
5. Lavrenko P.N., Okatova O.V., Shtennikova I.N., Peker T.V., Petrov V.R., Tsvetkov V.N. // J. Therm. Anal. 1981. V. 21. P. 35.
6. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 73.
7. Цветков В.Н., Штеникова И.Н., Пекер Т.В., Кудрявцев Г.И., Волохина А.В., Калмыкова В.Д. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 6. С. 1373.
8. Цветков В.Н., Кудрявцев Г.И., Штеникова И.Н., Пекер Т.В., Захарова Э.Н., Калмыкова В.Д., Волохина А.В. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 5. С. 1126.
9. Noda I., Hearst J. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 2342.
10. Lavenko P.N. // Polymer. 1990. V. 31. № 8. P. 1481.
11. Kronfeld L.R., Sass R.L. // Acta Cryst. B. 1968. V. 24. Pt. 7. P. 981.
12. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. С. 201.

**Flow Birefringence and Conformation
of Poly(diphenylene sulfone terephthalamide)**

I. N. Shtennikova*, T. V. Filippova*, A. V. Volokhina, and P. N. Lavrenko***

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

** Khimvolokno Research and Production Association
ul. Kolontsova 5, Mytishchi, Moscow Region, 149009 Russia

Abstract—Optical and hydrodynamic properties of poly(diphenylene sulfone terephthalamide) in sulfuric acid were studied using flow birefringence and viscometry. Optical anisotropies of the molecular segment and monomer unit and equilibrium rigidity of the entire macromolecule were evaluated from the experimental plot of the optical shear coefficient versus molecular mass. The macromolecules of the studied heterocyclic polyamide were found to possess the conformation of a kinetically rigid coil.