же полиамидокарбоната на основе ДАФК и ДХСК и полимочевинокарбоната на основе ДАФК и ГДЦ, структуры которых отличаются только характером модифицирующих азотсодержащих групп.

Можно видеть, что спектры поликарбонатов, модифицированных амидными и мочевинными группами, в основном совпадают. Характерной особенностью спектров полиамидокарбонатов является наличие двух полос, соответствующих карбонильной группе — 1630 и 1720 $см^{-1}$, в то время как в спектрах полимочевинокарбонатов имеется только одна полоса — 1630 $см^{-1}$. Кроме того, для полимочевинокарбоната на основе ДАФК и ФДЦ характерен сдвиг полос 1200 и 1300 $см^{-1}$ (связь C—N) в сторону более низких частот.

Общим свойством модифицированных азотсодержащих поликарбонатов является их отношение к воздействию химически агрессивных сред. Указанные полимеры обладают достаточной устойчивостью к разбавленным кислотам — серной, соляной и уксусной; потеря веса образцов в этих средах не превышает нескольких процентов в сутки. В разбавленных растворах щелочей они нестойки, по-видимому, вследствие гидролиза карбонатной группы.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию 26 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. Н. Ламм, Авт. свид. 221281, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 21.
2. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. Н. Ламм, Высокомолек. соед., **A11**, 905, 1969.
3. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. Н. Ламм, А. А. Кудряшов. Высокомолек. соед., **A11**, 2211, 1969.
4. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. Н. Ламм, С. Л. Харитонова, Высокомолек. соед., **A12**, 1968, 1970.

УДК 541(64+24)

ОБ ОЦЕНКЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА ПО ПЕРЕХОДУ ЕГО РАСТВОРОВ В АНИЗОТРОПНОЕ СОСТОЯНИЕ

С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев

В ряде работ [1—3] были описаны особенности растворов поли-*n*-бензамида (ПБА), которые заключаются в переходе при достижении определенной концентрации раствора из изотропного состояния в анизотропное. Такой переход сопровождается появлением повышенного светорассеяния, двойного лучепреломления, скачкообразного изменения реологических свойств, новых рефлексов на рентгенограммах и яркой радужной окраски растворов в поляризованном и обычном свете. Подобные явления хорошо известны для низкомолекулярных лиотропных и термотропных жидких кристаллов [4], а в случае полимеров они подробно рассмотрены для растворов поли-γ-бензил-*L*-глутамата в спирализующих растворителях [5, 6].

Согласно теоретическим представлениям, высказанным Онзагером [7], Изихарой [8] и Флори [9], причиной появления упорядоченного состояния жестких палочкообразных частиц в растворах при достижении определен-

ной концентрации является то, что свободная энергия анизотропной фазы с преимущественным параллельным расположением частиц ниже, чем свободная энергия изотропной системы с беспорядочной их ориентацией. Исходя из решетчатой модели раствора, Флори дал общее выражение для свободной энергии смешения как функции мольной доли растворенного вещества и осевого отношения макромолекулы. Приближенное уравнение, связывающее критическую объемную долю полимера φ^*, при которой начинается переход в анизотропное состояние с осевым отношением частиц (макромолекул) P, имеет вид

$$\varphi^* = \frac{8}{P}\left(1 - \frac{2}{P}\right) \qquad (1)$$

Для стержневидных макромолекул P пропорционально степени полимеризации. Уравнение (1) позволяет оценить молекулярный вес полимера, если известно осевое отношение элементарного звена.

Такая попытка оценки молекулярного веса ПБА предпринята в данной работе, в частности, в связи с экспериментальными сложностями определения молекулярного веса этого полимера другими методами.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве объектов исследования служили образцы ПБА с удельной вязкостью 0,5%-ных растворов в концентрированной серной кислоте от 0,27 до 1,76. Растворителем служил диметилацетамид (ДМАА) с добавкой 3% хлористого лития. Для каждого образца приготовляли серию растворов различной концентрации и при 20° * определяли ту концентрацию, при которой в скрещенных поляроидах появлялась оптическая анизотропия. Эта концентрация соответствует в пределах 0,1–0,25% (по массе) резкому снижению вязкости раствора. Критическую концентрацию c^* (*г/дл*) пересчитывали в объемные доли полимера φ^*, причем плотность полимера была принята равной 1,49 *г/см*³.

На рис. 1 приведена зависимость φ^* от характеристической вязкости, измеренной в растворах в ДМАА. Из рентгенографических исследований полимера осевое отношение повторяющегося звена было оценено как рав-

Молекулярный вес образцов поли-*п*-бензамида

Образец, №	$\eta_{уд}$	$[\eta]$, *дл/г*	c^*, *г/дл*	φ^*	P	$M \cdot 10^{-3}$
1	0,27	0,5	13,0	0,0843	90,9	11,3
2	0,85	1,5	7,5	0,0487	162,3	20,1
3	1,15	2,0	6,4	0,0413	191,4	23,7
4	1,76	3,1	5,2	0,0337	235,3	29,2

ное 0,96. Молекулярный вес элементарного звена ПБА составляет 119. Таким образом, молекулярный вес полимера (таблица), вычисленный по величине P из приведенного выше уравнения Флори, определяется как

$$M = \frac{2}{0{,}96} \cdot 119 \qquad (2)$$

На рис. 2 полученные результаты представлены в координатах $\lg M - \lg [\eta]$, что позволяет определить константы в уравнении Марка —

* Исследования показали, что в широком интервале температур (20–120°) изменение критической концентрации не выходит за пределы 0,1–0,2%, поэтому температурную поправку к уравнению (1) не учитывали.

Хаувинка, которое для растворов ПБА в ДМАА будет иметь вид

$$[\eta]=1{,}59\cdot10^{-8}\,M^{1{,}85} \qquad (3)$$

Высокое значение показателя степени в этом уравнении, близкое к его предельному значению (равному по Тенфорду [10]~1,8), свидетельствует

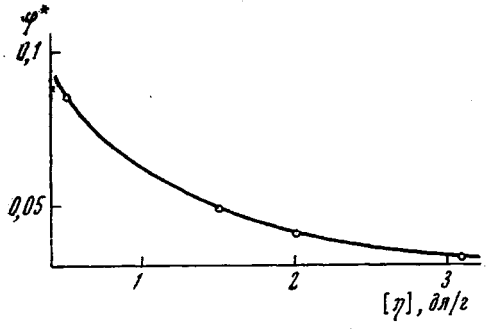

Рис. 1. Зависимость критической объемной доли ПБА в растворе от характеристической вязкости полимера

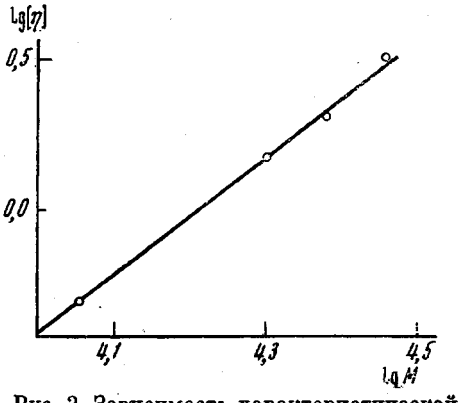

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости ПБА в растворе в ДМАА от молекулярного веса полимера

об очень высокой жесткости цепей ПБА. Укажем для сравнения, что для растворов поли-γ-бензил-*L*-глутамата этот показатель найден равным 1,75, а для полиметафениленизофталамида с менее жесткой цепью, чем ПБА, он составляет, по данным Некрасова [12], 1,28.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию 29 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б13, 707, 1971.
2. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, Р. В. Антипова, С. С. Гоухберг, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Высокомолек. соед., Б15, 357, 1972.
3. С. П. Папков, М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б15, 370, 1972.
4. G. W. Gray, Molecular Structure and the Properties of Liquid crystals, N. Y., 1962.
5. C. Robinson, J. Ward, R. B. Brevers, Disc. Faraday Soc., 25, 29, 1958.
6. J. Hermans, J. Colloid. Sci., 17, 638, 1962.
7. L. Onsager, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 627, 1949.
8. A. Isihara, J. Chem. Phys., 19, 1142, 1951.
9. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73, 1956.
10. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965, стр. 466.
11. P. Doty, J. H. Bradbury, A. M. Holtzer, J. Amer. Chem. Soc., 78, 947, 1956.
12. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, А. Б. Пакшвер, Сб. Синтетические волокна, «Химия», 1969, стр. 58.