

поведения разбавленных и концентрированных растворов ПАН в этой среде (рис. 4 и рис. 1, кривая 3).

В противоположность этому, добавление в ДМФА ДО повышает жесткость цепей макромолекул ПАН. Таким образом, даже для такого жестко-цепного полимера, как ПАН ( $a=0,7-0,8$ ), можно изменять гибкость молекулы, варьируя состав смешанного растворителя.

Установлена корреляция между способностью к застудневанию системы и составом растворяющей среды. О переходе раствора в студень судили по потери текучести системы. Растворы ПАН (15 г/дл) в ДМФА с добавкой ДО не застудневали.

Замена ДО на ПК приводит к образованию студней, причем чем больше содержание ПК, тем быстрее формируется студень. Студень образуется через 6, 2 и 1 сутки для соотношений ДМФА : ПК, равных 80 : 20, 60 : 40 и 50 : 50 соответственно. Очевидно, указанное различие связано с конформационными изменениями молекул полимера в результате специфического взаимодействия с растворителем, изменяющим гибкость макромолекул.

Научно-исследовательский институт химии  
Саратовского государственного университета  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
24 IX 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Houtz, Text. Res. J., 20, 786, 1950.
2. W. R. Krigbaum, J. W. Tokina, J. Polymer Sci., 53, 467, 1960.
3. C. R. Bohn, J. R. Schaeffgen, W. O. Stabbon, J. Polymer Sci., 55, 531, 1961.
4. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 28, 213, 1958.
5. А. Б. Пакшвер, Б. Э. Геллер, Химия и технология производства волокна нитрон, Госхимиздат, 1960, стр. 51.
6. M. K. Phibbs, J. Phys. Chem., 59, 346, 1955.
7. А. Н. Бараш, Диссертация, 1970.
8. P. G. Pyranik, K. Venkata Ranuah, Proc. Ind. Akad. Sci., A54, 69, 1961.
9. Б. Э. Геллер, Ж. физ. химии, 35, 1105, 1961.
10. R. B. Beevers, Polymer, 8, 463, 1967.
11. Г. Г. Угланова, Л. С. Гембицкий, И. Л. Евтушенко, Высокомолек. соед., Б16, 260, 1974.
12. А. Н. Савицкая, И. Б. Клименко, В. Ф. Андросов, Л. А. Вольф, Механика полимеров, 1971, 327.
13. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 278.
14. T. Kawai, E. Ida, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 194, 40, 1962.
15. T. Kawai, J. Polymer Sci., 54, 343, 1961.
16. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, С. Б. Кленина, В. И. Новицкая, П. К. Сидорова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., А14, 1381, 1972.

УДК 541.64:539.2

#### ОБ ОСОБЕННОСТЯХ УПОРЯДОЧЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА

**Г. Д. Литовченко, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина,  
Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков**

В работах [1–3] установлено, что растворы поли-*n*-бензамида (ППБА) в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в ДМАА при концентрациях выше 5 вес. % образуют систему плоских ассоциатов, характеризуемых определенным межплоскостным расстоянием, т. е. жидкокристаллическую фазу. В этой связи представляют большой научный и практический интерес исследования структуры изделий, получаемых из растворов полимеров, находящихся в жидкокристаллическом состоянии.

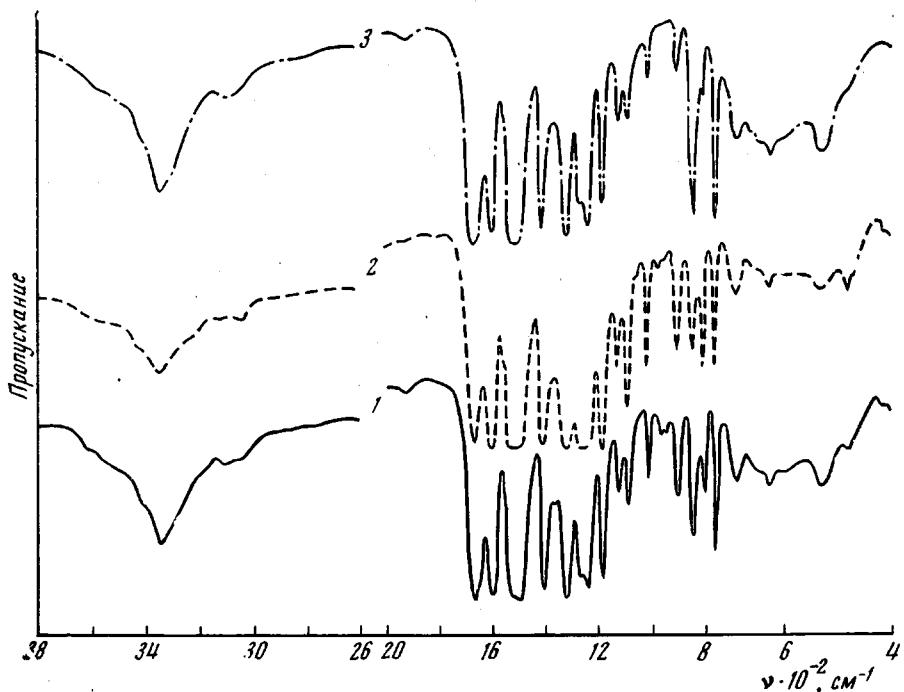
Цель настоящей работы — изучение способности макромолекул ППБА к упорядочению при выделении его из раствора.

## Экспериментальная часть

Исследовали пленки, полученные в стандартных условиях из 5 (изотропных) и 11%-ных (анизотропных) растворов ППБА в ДМАА с добавлением 3% LiCl ( $[\eta]=2,3$ ). Пленки высаживали в водную осадительную ванну. Термообработку пленок проводили в условиях, исключающих деструкцию полимера. Об упорядоченности макромолекул судили по ИК-дихроизму полос поглощения, относящихся к колебаниям различных молекулярных групп. Величину дихроизма  $R=D_{\parallel}/D_{\perp}$  ( $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  — величины оптической плотности при параллельной и перпендикулярной поляризациях электрического вектора излучения соответственно) измеряли при таких положениях пленок в канале спектрофотометра UR-10, когда наблюдались экстремальные значения дихроизма  $\pi$ - и  $\sigma$ -полос. Применяли поляризатор из стопки селеновых пластинок, дающий 97% поляризованного света.

## Результаты и их обсуждение

В ИК-спектре пленки ППБА, полученной из анизотропного раствора полимера, наблюдается очень сильная поляризация ряда полос поглощения (рисунок). В таблице приведены измеренные величины дихроизма указанных полос, которые заметно отличаются от единицы у пленки, по-



ИК-спектры пленки ППБА, полученной из анизотропного раствора:

1 — неполяризованное излучение, 2 — электрический вектор излучения параллелен и 3 — перпендикулярен направлению большой оси макромолекул

ученной из анизотропного раствора, но постоянны и в пределах ошибки измерений равны единице у пленки, полученной из изотропного раствора. Наблюданная аномально высокая поляризация полос в ИК-спектре пленки из анизотропного раствора свидетельствует о высокой упорядоченности макромолекул ППБА.

Получение пленок из изотропных и анизотропных растворов полимера связано с приложением небольших по величине сдвиговых напряжений. При выделении полимера, находящегося в растворе в жидкокристаллическом состоянии, малых напряжений сдвига оказывается достаточно для того, чтобы достичь высокой упорядоченности макромолекул. У пленки из изотропного раствора, полученной в тех же условиях, упорядочения

макромолекул не наблюдается и можно предположить, что оно может быть достигнуто при высоких кратностях вытягивания.

Отмеченная способность макромолекул ППБА к упорядочению при малых напряжениях сдвига, очевидно, объясняется сравнительной легкостью упорядочения «ориентированных» заготовок, которые имеются в растворе полимера при концентрациях выше 5%, и большими временами релаксации напряжений в таких системах.

Пленки, полученные из изотропных и анизотропных растворов полимера, после термической обработки показывают различное изменение

**Дихроизм полос в ИК-спектрах пленок ППБА, полученных из анизотропных и изотропных растворов полимера**

Частота, см <sup>-1</sup>	Поляри- зация	Исходные		Термообработанные	
		из аниzo- тропного раствора	из изотроп- ного раствора	из аниzo- тропного раствора	из изотроп- ного раствора
765	σ	0,67	1,00	0,48	1,00
805	π	2,17	0,95	3,85	0,95
1020	π	2,94	0,92	6,90	1,15
1090	π	2,69	0,94	5,65	0,98
1127	π	1,47	0,93	2,04	0,99
3330	σ	0,56	1,13	0,34	1,02

дихроизма. Как видно из таблицы, термообработка пленки из анизотропного раствора сопровождается изменением дихроизма всех полос, причем величина дихроизма π-полос возрастает, а σ уменьшается. Такие изменения дихроизма указывают на самоупорядочение макромолекул ППБА в процессе термообработки пленки из анизотропного раствора. Полимер, выделенный из изотропного раствора, этим свойством не обладает (таблица).

Интересно отметить, что если тонкий слой анизотропного раствора, насыщенный на стекло, выдержать в свободном состоянии в течение 6,5 час. в парах растворителя, а затем высадить в ту же осадительную ванну, то эта пленка показывает такие же величины дихроизма полос как и пленка, полученная из изотропного раствора. Этот факт указывает на то, что релаксация напряжений сопровождается нарушением ориентации, легко создаваемой в анизотропных системах при приложении малых сдвиговых напряжений.

Изделия на основе ППБА (пленки, волокна), сформованные из анизотропных растворов полимеров и подвергнутые термической обработке, проявляют анизотропию свойств и имеют высокие показатели по прочности [1], что обусловлено отмеченными выше особенностями упорядочения макромолекул этого полимера.

Наблюдаемая при выделении полимера из анизотропных растворов способность упорядоченных доменов ППБА к высокой ориентации при малых сдвиговых напряжениях и к самоориентации при термической обработке следует из общей теории Флори образования порядка в растворах жесткоцепных макромолекул [4].

Всесоюзный научно-исследовательский  
инstitut искусственного волокна

Поступила в редакцию  
24 IX 1973

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., **B13**, 707, 1971.
2. В. Г. Куличихин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, С. П. Папков, Г. И. Кудрявцев, А. Я. Малкин, Высокомолек. соед., **B15**, 256, 1973.
3. 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., **B15**, 357, 1973.
4. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., **A234**, 73, 1956.