

при 300° она составляет 10–11%, при 500° – 26–28%. Приблизительно такие же данные по термостойкости приведены в [2] для ароматических полиазинов без кремния, у которых между фенильными радикалами находится кислородный или сернистый мостик. Термостойкость таких полиазинов несколько ниже, чем у полиазина с дифенильным радикалом, и выше, чем у полиазинов, где фенильные радикалы разделены оксиэтильными группировками.

Кремнийсодержащие полиазины устойчивы к действию воды при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. 4,4'-ДОБА квалификации «чистый», т. пл. 268° (с разлож.), 3,3'-ДОБА получали из *m*-оксибензальдегида и гидразин-гидрата в водно-спиртовой среде и перекристаллизовывали из спирта; т. пл. 203 – 205° .

2,2'-ДОБА получали из салицилового альдегида и гидразин-гидрата в водно-спиртовой среде и перекристаллизовывали из спирта; т. пл. 213 – 214° .

ДФДХС перед употреблением перегоняли, т. пл. 199 – $202^\circ/50\text{ tor}$, n_D^{20} 1,5773.

ДМФА квалификации «чистый» перед использованием перегоняли, т. кип. 153° , n_D^{20} 1,4295, влажность 0,09–0,10%.

ТЭДА перед употреблением перегоняли, т. кип. 186° , n_D^{20} 1,4354, влажность 0,015%.

Синтез кремнийсодержащих полиазинов. В четырехгорлый стеклянный реактор, защищенный от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой, загружали ДОБА, ДМФА, ТЭДА и при перемешивании ДФДХС. Нагревали до 80° и перемешивали при этой температуре 2 часа, после чего охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали осадок соли ТЭДА (в опытах с 2,2'-ДОБА кроме соли выпадал исходный азин. Для его отделения от соли использовали обработку водой). Из фильтрата серным эфиром высаждали полимер, сушили при тех же условиях до постоянного веса.

Содержание азота в полимерах изменялось в пределах 6,0–7,0%, кремния – 6,7–7,3% (вычислено для $C_{28}H_{20}N_2O_2Si$, N 6,7; Si 6,7). Т. пл. определяли в капилляре.

Термомеханические кривые снимали на приборе типа весов Каргина при скорости нагревания 1 град/мин и удельной нагрузке 0,8 кГ/см².

Термостабильность изучали на дериватографе при скорости нагревания 5 град/мин в атмосфере воздуха.

Поступила в редакцию
19 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Zimmerman, H. Lochte, J. Amer. Chem. Soc., 58, 948, 1936; 60, 2456, 1938.
2. Ю. В. Коршак, Диссертация, 1964.
3. C. S. Marvel, H. W. Hill, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4819, 1950; 81, 2668, 1959.
4. G. Greber, J. Prakt. Chem., 313, 461, 1971.
5. J. Carry, J. Byrd, J. Appl. Polymer Sci., 9, 295, 1965.
6. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 105.
7. Т. А. Сидорова, Л. И. Комарова, Ю. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 548.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОЛЕЙ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

*A. M. Харланова, Ю. Е. Овчинников, Т. А. Корецкая,
Г. С. Маркова*

В предыдущей работе показано, что структура полистиролсульфоната натрия (NaПССК) обладает специфическими особенностями, выражаяющимися в слоевом характере упаковки его молекул. Подобная упаковка макромолекул полиэлектролита с сульфогруппами, выходящими на поверхность слоев позволяет молекулам воды легко диффундировать в межслоевое пространство, образуя гидратные слои вокруг противоионов и ионогенных групп. Для подтверждения ранее сделанных выводов о структуре NaПССК была изучена оптическая дифракция с масок, построенных для различных

К статье А. М. Харламовой и др., к стр. 468

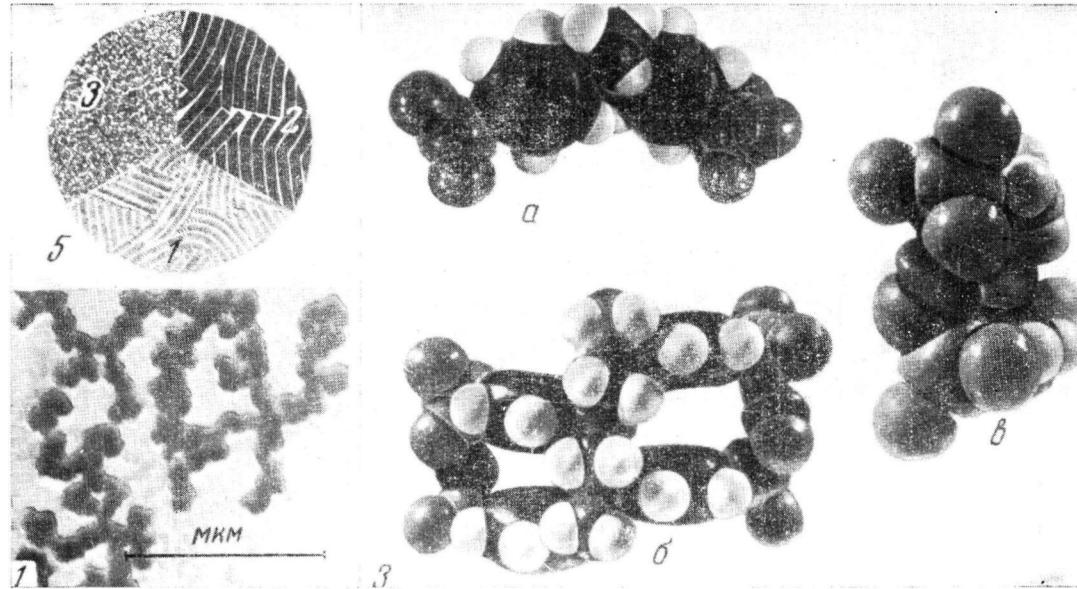


Рис. 1. Электронная микрофотография ZnPSSC

Здесь и на рис. 2: 1 — слоистая упаковка; 2 — упаковка с усредненной плотностью внутри слоя; 3 — неупорядоченная упаковка молекул

Рис. 3 Модель молекул ПССК с двухвалентным катионом:

а — вид в базисной плоскости; б, в — вид перпендикулярно оси молекулы

Рис. 5. Схемы моделей упаковок молекул NaPSSC

упаковок сечений молекул полимера. Кроме того, представляло интерес установить влияние природы многовалентных катионов, таких как Ca^{2+} , Zn^{2+} и Al^{3+} * на конформацию и характер упаковки молекул полиэлектролита.

Экспериментальная часть

Кальциевую, цинковую и алюминиевую соли ПССК готовили добавлением избытка раствора азотнокислой соли с соответствующим катионом к раствору ПССК ($M=480\ 000$), полученной ионным обменом из NaPSSK на колонке со смолой КУ-2. Растворы солей ПССК дialisировали от избытка неорганических ионов, а затем сушили лиофильно. Образцы солей ПССК для рентгеноструктурного анализа готовили в виде порошка. Съемку производили на установке УРС-60 (излучение CuK_{α} , Ni-фильтр, плоскокассетная камера). Кальциевую и цинковую соли ПССК исследовали методами вискозиметрии и электронной микроскопии. Для электронно-микроскопических исследований препараты готовили на кварцевых подложках из растворов при концентрации от 0,002 до 0,02 г исследуемого вещества на 100 мл.

Результаты и их обсуждение

На основе текстур-рентгенограммы, полученной нами ранее [1] от ориентированного растяжением образца NaPSSK , была предложена модель упаковки молекул в базисной плоскости в виде паракристаллических слоев с учетом конкретной формы сечений молекул. В данной работе изучена оптическая дифракция с масок, построенных для различных упаковок сечений молекул в базисной плоскости. Маски строили по методу, использованному для изучения структуры жидких кристаллов и описанному в [2]. Метод оптической дифракции применительно к полимерам использовали ранее [3–5]. В качестве монохроматического источника света использовали когерентный луч газового лазера ОКГ-11 ($\lambda=6328\ \text{\AA}$), исключающий создание специальных оптических систем для формирования пучка. Для полимерных молекул, имеющих сложное сечение, возможно построение структурной модели взаимной упаковки молекул в базисной плоскости (перпендикулярно оси молекулы). Сравнение картины оптической дифракции, полученной от такой маски, с экваториальным рассеянием рентгеновских лучей от ориентированного образца может дать ценную информацию о структуре полимера. Картина оптической дифракции от маски для предложенной нами упаковки молекул NaPSSK в виде мономолекулярных слоев, толщиной в $16,7\ \text{\AA}$ (рис. 5, модель 1), представленная на рис. 2 (кривая 1), имеет два рефлекса, отвечающих внутрислоевой и межслоевой интерференции. Далее была построена модель слоевой упаковки молекул полиэлектролита с усредненной плотностью в пределах самого слоя (рис. 5, модель 2). На дифракционной картине, полученной от этой структуры (рис. 2, кривая 2), исчезает максимум, отвечающий внутрислоевой упаковке. Для модели упаковки молекул NaPSSK с неупорядоченным их расположением в базисной плоскости (рис. 5, модель 3) оптическая дифракция не имеет выраженных максимумов (рис. 2, кривая 3). Следовательно, сравнение картины оптической дифракции от масок для различных упаковок молекул полиэлектролита с текстур-рентгенограммой подтвердило правильность предложенной ранее структуры NaPSSK (рис. 1, 3, 5, см. вклейку к стр. 409).

Представляло интерес установить, насколько видоизменяется упаковка молекул при замене одновалентного катиона на Ca^{2+} , Zn^{2+} и Al^{3+} . Рентгенограммы от двухвалентных кальциевой и цинковой солей ПССК практически идентичны рентгенограмме от NaPSSK и представляют собой три аморфных гало. Отличие лишь в том, что рефлекс, отвечающий ширине слоев, более размыт и сдвинут в сторону меньших углов. В еще большей мере это относится к трехвалентной алюминиевой соли ПССК. Модель, построенная для двухвалентной соли поликислоты, показала, что обе валентности катиона могут быть насыщены за счет двух соседних связей с ионогенными

* Алюминиевая соль была получена сотрудником НИИ Медполимеров Е. С. Яворской, за что приносим ей благодарность.

Рис. 2. Угловое распределение интенсивности на дифракционной картине от масок различных упаковок сечений молекул NaПССК

Рис. 4. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от c для NaПССК (1), ZnПССК (2) и CaПССК (3)

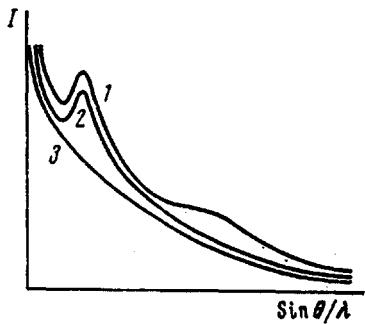


Рис. 2

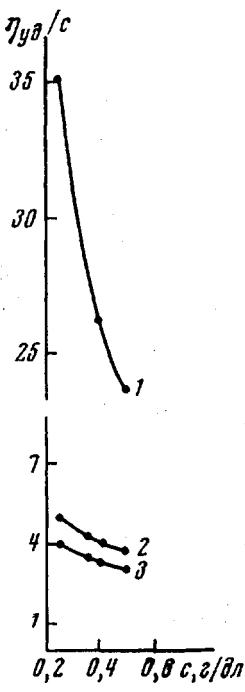


Рис. 4

группами соседних бензольных колец, принадлежащих одной макромолекуле, при этом свободное пространство может регулироваться углом поворота сульфогрупп (рис. 3). Однако возможно возникновение межмолекулярных связей. Для трехвалентного катиона насыщение всех валентностей может произойти лишь при участии сульфогрупп, принадлежащих молекулам, лежащим в одном слое, либо даже молекулам, лежащим в соседних слоях.

Проведенные вязкостные исследования водных растворов кальциевой и цинковой солей ПССК показали, что при замене одновалентного катиона на двухвалентные Ca и Zn приведенная вязкость растворов снижается в несколько раз (рис. 4). Электронно-микроскопические исследования этих солей показали, что морфология структурных образований отличается от полученных ранее фибриллярных структур NaПССК. На снимке (рис. 1) как для CaПССК, так и для ZnПССК видны компактные структуры гlobулярного типа или структуры, состоящие из их агрегатов. Следовательно, введение двухвалентных катионов приводит к компактным структурам, образование которых обусловлено ионными связями двухвалентных катионов с сульфогруппами, лежащими либо в одном слое, либо в соседних слоях. При этом происходит нарушение регулярности упаковки слоев, что и проявляется на рентгенограммах. Для трехвалентной алюминиевой соли ПССК наблюдается еще более значительное межмолекулярное взаимодействие, сопровождающееся еще большим нарушением регулярности упаковки макромолекулярных слоев.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, А. М. Харламова, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., A13, 1811, 1971.
2. Е. А. Костерин, Диссертация, 1970.
3. R. Hoseman, J. Appl. Phys., 34, 25, 1963.
4. Toshihiko Amano, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 206, 79, 1965.
5. G. Bodor, G. Samay, International Symposium on Macromolecules, Helsinki, 1972.