

причиной более низких значений  $A_2$  стереорегулярных полимеров для  $M < 10^6$  является менее благоприятное взаимодействие сегментов цепи с растворителем вследствие того, что в изотактических цепях возможна реализация большего числа взаимодействий между заместителями, препятствующих их свободному вращению вокруг связей главной цепи валентностей, результатом чего должна стать меньшая величина  $\alpha$  для стереорегулярных цепей по сравнению с их атактическими аналогами. И, действительно, сравнение  $\alpha$  для двух форм ПВБЭ с равными  $M$  (в этом случае исключается влияние  $M$  на  $\alpha$ ) показывает, что макромолекулы ИПВБЭ набухают меньше, чем АПВБЭ. Этот результат согласуется с предсказаниями теории взаимодействий дальнего порядка [6], согласно которой в хорошем растворителе размеры макромолекул увеличиваются в тем большей степени, чем меньше их размеры в  $\theta$ -растворителях. Указанные выше соображения подтверждаются влиянием качества растворителя на  $[\eta]$  АПВБЭ и ИПВБЭ (рис. 3). Качество толуола изменяли добавлением осадителя — спирта. Из рис. 3 видно, что в области небольших добавок осадителя  $[\eta]$  для обеих стереоформ близки. В этом случае взаимодействия полиметилметакрилата с растворителем нивелируют различия в микроструктуре цепи. По мере ухудшения качества растворителя все в большей степени проявляется индивидуальность цепи макромолекул, что обуславливает все большие различия в  $[\eta]$ . Влияние качества растворителя на поведение макромолекул АПВБЭ и ИПВБЭ было прослежено и по температурной зависимости  $[\eta]$ . Согласно данным таблицы,  $[\eta]$  растет с повышением температуры в плохом растворителе — МЭК ( $K' \sim 0,7$ ) и падает в хорошем — толуоле ( $K' \sim 0,3$ ) как для АПВБЭ, так и для ИПВБЭ. Однако величина  $d[\eta]/dt$  ниже для ИПВБЭ, т. е. при изменении температуры изотактические макромолекулы разворачиваются в меньшей степени, чем атактические.

Томский государственный университет  
Институт химии нефти СО  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28 I 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Okamura, T. Higashimura, T. Watanabe, Makromolek. Chem., 50, 137, 1961.
2. А. П. Алимов, Диссертация, 1968.
3. J. Manson, G. Arguette, Makromolek. Chem., 37, 187, 1960.
4. Ч. Генфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1961.
5. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 278.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
7. T. A. Orofino, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1064, 1967.
8. W. R. Krigbaum, J. E. Kurz, P. Smith, J. Phys. Chem., 65, 1984, 1961.
9. S. Okamura, T. Higashimura, J. Sakurada, J. Polymer Sci., 39, 507, 1959.
10. F. Danusso, G. Moraglio, J. Polymer Sci., 24, 161, 1957.

УДК 541.64:532.539.2

### СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА ИЗ РАСТВОРОВ

С. И. Бандурян, М. М. Иовлева, В. Д. Калмыкова,  
С. П. Папков

Одним из основных способов повышения прочности волокон является ориентация макромолекул в волокне. Однако обычные приемы ориентации, в частности пластификационная и термическая вытяжка, особенно при больших кратностях наряду с ориентацией макромолекул могут приводить к возникновению в волокне напряжений и дефектов, существенно сни-

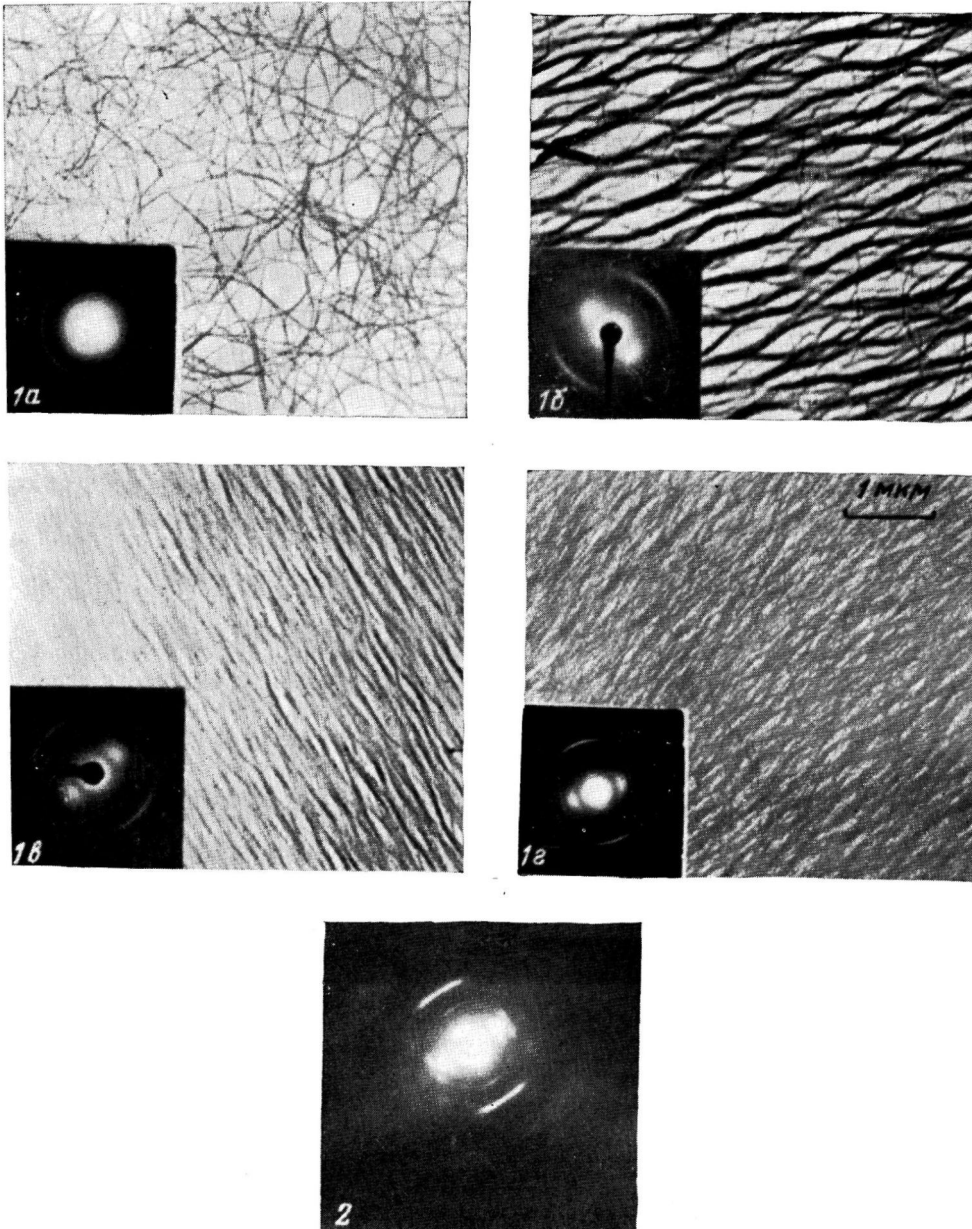


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии и электронограммы пленок ПБА, сформированных из изотропных (а) и анизотропных растворов (б, в, г) с концентрациями 0,4 (а), 8 (б) и 12% (в, г) в ацетоне (а, б) и в воде (в, г) до (в) и после прогрева при 450° (г)

Рис. 2. Электронограмма предельно ориентированного участка фибрилл прогретой пленки

жающих прочность. В связи с этим представляется целесообразным поиск путей, исключающих эти отрицательные явления.

Такая возможность может появиться при формировании волокон из полимеров, способных образовывать лиотропные жидкие кристаллы либо в растворах, либо в процессе осаждения. Предсуществование в таких системах упорядоченных агрегатов макромолекул, по-видимому, должно значительно облегчать процессы ориентации и обеспечивать повышенные прочности волокон при небольших кратностях вытяжки.

В данной работе на модельных пленках были изучены электронно-микроскопически и электронографически процессы структурообразования и ориентации при осаждении поли-*n*-бензамида (ПБА) из изотропных и анизотропных растворов.

Использовали растворы ПБА в диметилацетамиде (ДМА) с добавкой 3% хлористого лития от веса растворителя. ПБА имел удельную вязкость 1,3 в растворе концентрации 0,5 г/дл  $H_2SO_4$ . Изотропные растворы содержали от 0,5 до 5% ПБА, анизотропные — 8—12% [1]. В качестве осадителей использовали воду, ацетон и *m*-ксилол. Образцы готовили в виде тонких пленок (~300—600 Å), помещая стекло с нанесенным тонким слоем раствора в соответствующий осадитель. Результаты представлены на рис. 1. При формировании пленок из изотропных растворов в ацетоне (рис. 1, а) образуются очень длинные, нитевидные или ленточные фибриллы. Аналогичная картина возникает при осаждении ПБА *m*-ксилолом из 0,4—5%-ных растворов.

При осаждении ПБА из анизотропных 8—12%-ных растворов ацетоном также формируется структура фибриллярного типа (рис. 1, б). В этом случае анизотропная жидкокристаллическая фаза находится в самом растворе и под действием небольших сдвиговых напряжений, возникающих в процессе препарирования, легко преобразуется в ориентированные фибриллярные элементы, которые фиксируются осадителем. На микрофотографии хорошо просматривается фибриллярный характер структуры и расщепление фибрилл на более мелкие. Отчетливо видно направление ориентации. Приведенная здесь же электронограмма демонстрирует наличие резких меридиональных рефлексов и диффузного размытого пятна на экваторе электронограммы. Такие же результаты получаются при осаждении ПБА из анизотропных растворов водой (рис. 1, в) и *m*-ксилолом. Дифракционная картина, подобная приведенной на рис. 1, б, в, как показано для полиэтилентерефталата [2], получается в том случае, когда оси макромолекул расположены параллельно оси текстуры с регулярным сдвигом друг относительно друга, а азимутальные развороты макромолекул произвольны. Следовательно, при осаждении ПБА из анизотропных растворов процесс упорядочения полимера останавливается на стадии жидкокристаллического фазового состояния.

Сравнение электронограммы пленки, полученной из изотропного раствора (рис. 1, а), с электронограммой ориентированного образца (рис. 1, в) указывает на то, что четкие рефлекс соответствуют меридиональным, а диффузный размытый — экваториальному. Это свидетельствует о том, что в процессе осаждения ПБА из изотропного раствора происходит переход в жидкокристаллическое состояние.

Прогревание всех рассмотренных типов пленок в вакууме при 400—450° приводит к дальнейшей кристаллизации полимера. При сравнении электронограммы до и после прогревания (рис. 1, в, г) видно, что прогревание пленки приводит к появлению нескольких четких рефлексов на экваторе и в квадранте, что свидетельствует о возникновении кристаллической фазы. Морфология структурных элементов пленок при этом изменяется незначительно. В результате кристаллизации происходит, возможно, лишь некоторая усадка фибрилл в поперечнике.

Вид электронограммы (рис. 2) идентичен рентгенограмме ориентированного волокна ПБА после термической обработки и свидетельствует об

ориентации макромолекул вдоль оси фибриллы. Межплоскостные расстояния, рассчитанные из электронограммы, совпадают с расстояниями, определенными на основании рентгенограмм.

Из приведенных данных следует, что в процессе осаждения ПБА из растворов как изотропных, так и анизотропных при действии осадителя могут возникать структурные элементы фибриллярного типа, фазовое состояние которых можно охарактеризовать как жидкокристаллическое. При этом макромолекулы ориентированы вдоль оси фибриллы. В соответствии с этим процессы ориентации в подобных системах должны быть в значительной степени облегчены. Действительно, для получения ориентированного, прочного волокна достаточно небольшого по кратности вытягивания (1,3—1,5). Такое ориентационное вытягивание, очевидно, обеспечивает условия, исключающие возникновение дефектов и напряжений, образующихся при больших кратностях вытяжки.

Авторы выражают благодарность Л. П. Мильковой за активное участие в обсуждении результатов работы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
13 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Воложина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, *Высокомолек. соед.*, **В13**, 707, 1971.
2. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, *Высокомолек. соед.*, **7**, 80, 1965.

УДК 541.64 : 532

### СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА

*М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Л. П. Милькова,  
С. П. Папков*

Для полимерных студней, как отмечалось нами ранее, характерно разнообразие механизмов возникновения и структурно-морфологических форм [1]. В частности, студни на основе кристаллизующихся полимеров могут образовываться как вследствие незавершенного распада раствора на аморфные фазы [2], так и в результате локальной кристаллизации [3]. Кроме того, студнеобразование может быть связано непосредственно с трехмерной кристаллизацией полимера в виде монокристаллических структур. Так, монокристаллические образования полицетилакрилата в октаноле или петане, контактируя друг с другом непосредственно или с помощью проходных цепей, объединяются в сетку даже при очень низких концентрациях полимера, обуславливая превращение раствора в студень [4].

Представляет особый интерес исследовать способность к студнеобразованию одного из типичных жесткоцепных полимеров — поли-*n*-бензамида (ПБА), для которого характерен переход как в двухмерное (жидкокристаллическое), так и в трехмерное (истинно кристаллическое) состояние. ПБА растворяется в диметилацетамиде (ДМАА), содержащем добавки хлористого лития. При повышении концентрации этого раствора до 5—10% (в зависимости от молекулярного веса ПБА) он переходит из изотропного в анизотропное состояние [5]. При концентрациях полимера, несколько превышающих критические концентрации перехода из изотропного в анизотропное состояние, растворы теряют текучесть и приобретают упругие