

бодного объема, приходящиеся на концевые группы макромолекул, $f_k \approx \approx 0,115$ при 25° . Эта величина близка к значению $f_m = 0,154$ мономера, рассчитанному независимым путем по температурной зависимости вязкости. Эта близость подтверждает справедливость отождествления броуновского движения концевых групп макромолекул и молекул мономера [1, 12].

В заключение следует отметить, что предложенный подход к количественному анализу интегральных молекулярных движений в полимерной матрице может быть использован и при рассмотрении вопросов, связанных со стеклованием системы, изменением ее объема, релаксационными характеристиками, вязким течением, вращательным движением иминокислых радикалов, и т. д. [12, 13].

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
2. Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.
3. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969.
4. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИП, Сб. 30, 1965, стр. 202.
5. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 1902, 1966.
6. С. Д. Герцикен, И. Я. Дегтяр, Диффузия в металлах и сплавах, Физматгиз, 1960.
7. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Докл. АН СССР, 161, 1146, 1965.
8. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 437.
9. А. Арцис, А. Е. Чалых, Н. А. Халтуринский, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А15, 63, 1973.
10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
11. Н. Fudjita, Fortsch. Hochpol. Forsch., 3, 1, 1961.
12. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
13. Т. Фокс, С. Грач, С. Лошек, Сб. Реология, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 565.

УДК 541.64 : 532.7

СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДА

М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Л. П. Милькова,
А. М. Щетинин, С. П. Папков

Полисульфонамид (ПСА) строения



— один из новых жесткоцепных полимеров, используемых для получения термостойких волокон. Формование волокон на основе ПСА производится в настоящее время путем перевода струи жидкого раствора в нетекучее студнеобразное состояние в результате воздействия осадителя. В связи с этим изучение растворов ПСА и фазовых превращений в них приобретает большую актуальность.

Данная статья посвящена результатам исследования студнеобразования в растворах ПСА в диметилсульфоксиде (ДМСО).

ПСА, переосажденный из прядильных растворов и имеющий характеристическую вязкость $1,6 \text{ дл/г}$ в диметилацетамиде (ДМАА), растворяли в ДМСО при 25° . Использовали растворы, концентрации которых не превышали 5%.

Своеобразной особенностью приготовленных таким образом растворов ПСА являлась их способность превращаться в студни по истечении некоторого времени при обычных температурах (не выше 25°) без изменения состава растворителя и температуры. Для изучения структурно-морфологических особенностей указанных студней применяли электронно-микроскопический метод.

Тонкие слои студней получали из капли раствора, помещенной между двумя стеклами, где располагали также опорные сетки без подложки. Подготовленные таким образом стекла со слоем раствора и сетками оставляли в эксикаторе в атмосфере паров растворителя до момента застудневания, который определяли визуальным наблюдением за небольшой порцией раствора, находящейся в тех же условиях, что и раствор между стеклами. Образование студня происходило через 4–5 дней. После этого стекла разъединяли и сетки со слоем студня снимали со стекол. Просмотр объектов осуществляли в электронном микроскопе УЭМВ-100Б в газовой микрокамере и без нее [1]. Структура студня в обоих случаях оказалась одинаковой.

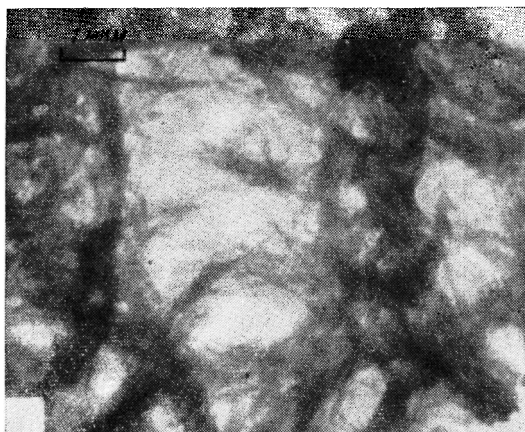


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок участка 2%-ного студня ПСА в ДМСО

Структурно-морфологическая картина застудневания 2%-ного ПСА приведена на рис. 1. Видно, что дискретные асимметричные структурные элементы, достигающие в поперечнике полмикрона и более, контактируя и накладываясь друг на друга, образуют грубую сетку.

На основании дифракционной картины рассчитаны межплоскостные расстояния для ПСА 2%-ного студня (таблица). Здесь же приведены межплоскостные расстояния, определенные из точечной электронограммы (рис. 2), микроучастков студней ПСА после хранения в запаянной ампуле 6 мес.

Межплоскостные расстояния

Студень ПСА				
свежеприготовленный		после 6 месяцев хранения		
d , Å	I/I_0	d , Å	I/I_0	hkl
4,18	с	4,15	о.с	110
		3,73	о.с	020
3,00	с	2,99	о.сл	120
		2,50	ср	200
		2,23	ср	130
2,05	сл	2,05	сл	220
		1,86	ср	040

Из точечной электронограммы рассчитаны периоды элементарной ортогональной ячейки кристалла ПСА: $a=5,08$ Å и $b=7,48$ Å. Третий параметр решетки, характеризующий периодичность вдоль оси молекулы, не выявляется. По-видимому, это обусловлено очень малой толщиной пластинчатых образований, в которых оси макромолекул располагаются перпендикулярно плоскости пластинки.

Сравнивая межплоскостные расстояния для свежеприготовленного и закристаллизованного студня ПСА, можно прийти к заключению, что в свежеприготовленном студне имеет место начало кристаллизации. При хранении студня в течение шести месяцев процесс кристаллизации приводит к возникновению монокристалльных образований, которые по своей морфологии не отличаются от приведенных на рис. 1.

Уместно отметить, что структурообразование ПСА по своему характеру имеет большое сходство со структурообразованием изотактического полистирола (ПС). Морфология структурных образований изотактического ПС детально изучена в работах Каргина с сотр. [2]. В частности, при медленном испарении растворителя из растворов ПС в декалине упомянутые авторы наблюдали образование студня и волокнистых структур, имеющих аморфное строение. Волокнистые образования, как отмечают авторы, могут быть закристаллизованы при термической обработке. Длительное наблюдение за растворами изотактического ПС в декалине при нормальных условиях показало, что через десять месяцев в них начинается кристаллизация в виде рыхлых чешуйчатых образований. Разнообразие структурных форм изотактического ПС Каргин связывает с замедленной скоростью кристаллизации этого полимера.

Существование в студнях ПСА вышеописанных структурных образований делает правомочной постановку вопроса о взаимосвязи этих образований с процессом застудневания растворов ПСА.

Вопрос о причинах застудневания растворов ПСА приобретает особый интерес в связи с тем, что эти растворы, как уже отмечалось, образуются и застудневают при одних и тех же условиях без изменения каких-либо термодинамических параметров, в том числе температуры. Следовательно, для таких растворов студнеобразование не может быть связано с аморфным фазовым распадом.

Учитывая способность ПСА при определенных условиях кристаллизоваться, резонно при анализе поведения системы ПСА — растворитель принимать во внимание подчинение системы законам кристаллического равновесия. Способность к кристаллизации полимера в системе полимер — растворитель, особенно для медленно кристаллизующихся полимеров, может проявиться не только в отчетливом выделении кристаллической фазы, но также в возникновении локальной кристаллизации [3]. В соответствии с этим можно предполагать, что в растворах ПСА, находящихся при нормальных условиях ниже кривой кристаллического равновесия (аргументом может служить нерастворимость кристаллического ПСА при комнатной температуре), развивается процесс локальной кристаллизации и растворы застудневают. Начавшийся процесс локального упорядочения продолжается в студне, приводя к отчетливой кристаллизации. Эту конечную, а также предшествующую ей промежуточную стадию и удалось зафиксировать электронно-микроскопически.

Электронно-микроскопическое обнаружение стадии застудневания, непосредственно связанной с локальной кристаллизацией, выполнить экспериментально сложно главным образом из-за трудности точного определения начального момента застудневания в ультратонком слое. Можно только предполагать, что электронно-микроскопическая картина студня, возникающего вследствие локальной кристаллизации, должна иметь вид «бесструктурной» гомогенной пленки.

Таким образом, электронно-микроскопическое изучение студней ПСА приводит к выводу, что причины студнеобразования в растворах ПСА свя-

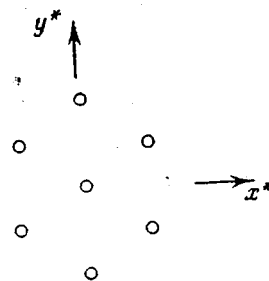


Рис. 2. Схема электронной микродифракции монокристалльных образований ПСА

заны с кристаллизацией полимера. Это обстоятельство важно учитывать, если растворы ПСА для формирования волокон подлежат хранению в течение длительного времени.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
8 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Ивлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Высокомолек. соед., *Б10*, 166, 1968.
2. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., *А10*, 1074, 1968; В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Т. А. Богаевская, Высокомолек. соед., *6*, 441, 1964; В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Г. С. Маркова, Ю. К. Овчинников, Высокомолек. соед., *8*, 1283, 1966.
3. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974.

УДК 541(64+24):547.466

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТОНА НА ОКСОНИЕВЫХ СОЛЯХ

*Л. М. Богданова, Е. М. Сапожников, Э. А. Джавадян,
Б. А. Розенберг*

При исследовании кинетики полимеризации ϵ -капролактона (КЛ) под действием триэтилоксониевых солей был сделан вывод о том, что при концентрациях катализатора $>10^{-2}$ моль/л полимеризационная система достигает 100%-ной конверсии. Обрыв цепи протекает с участием мономера, но при достижении конверсии 100% система сохраняет «живущий» характер. Для подтверждения этого предположения, сделанного на основании лишь кинетических данных, в настоящей работе приведены результаты исследования МВР образцов поли- ϵ -капролактона (ПКЛ). К моменту по-

Фракционирование ПКЛ *

$c_0 \cdot 10^2$, моль/л	$[\eta]$, дл/г	\bar{M}_w/\bar{M}_n	α , %
0,5	0,36	1,45	49,0
1,0	0,46	1,13	85,1
1,0	0,25	1,30; 1,15	—
5,0	0,30	1,26	97,2

* Полимеры взяты на разных глубинах превращения α .

становки работы по исследованию кинетических особенностей полимеризации КЛ в литературе отсутствовали формулы для определения молекулярного веса по данным вискозиметрии. В настоящей работе приведены результаты определения констант Марка — Хаувинка — Куна для ПКЛ в растворе в метилэтилкетоне (МЭК).

ПКЛ получали полимеризацией КЛ в блоке или в растворе в дихлорэтане (ДХЭ) при 60° и концентрациях триэтилоксонийгексахлорантимоната $c_0 = (0,5 - 5,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л. Фракционирование осуществляли методом дробного осаждения