

$\Delta\gamma \sim \tau^{\alpha}$. Таким образом, изучая зависимость $\Delta\gamma = f(\tau)$ при старении раствора, можно сделать вывод о форме анизодиаметрических частиц. Знание формы надмолекулярной частицы позволяет определить ее размеры, что представляет несомненный интерес как в научном плане, так и для прикладных задач.

На рисунке приведена соответствующая зависимость $\Delta\gamma = f(\tau)$ для раствора ($c=3$ г/дл) ПВС в смеси вода — этиловый спирт (1 : 1 по весу), содержащего 16% ацетатных групп, степень полимеризации — 230. Из полученных данных установлено, что $\lg \Delta\gamma \sim 0,9 \lg \tau$, что ближе к модели сплюснутого эллипсоида, нежели вытянутого. Более подробное обсуждение рассматриваемых здесь вопросов будет дано в последующих публикациях.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
8 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 2, Изд-во АН СССР, 1980, стр. 603.
2. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
3. S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 196, 125, 1964.
4. В. П. Будтов, Н. А. Домничева, Н. В. Мейя, А. Я. Сорокин, Т. П. Толмачев, Высокомолек. соед., Б16, 159, 1974.
5. В. П. Будтов, Н. А. Домничева, Н. Е. Язвина, Коллоидн. ж., 35, 451, 1973.

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИАМИДОГИДРАЗИД — ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД

Л. В. Прозоров, Л. М. Бронштейн, Б. И. Жиздюк,
В. И. Кленин, А. С. Чеголя

Полиамидогидразид (ПАГ) получают поликонденсацией гидразида *n*-амиnobензойной кислоты и дихлорангидрида терефталевой кислоты на границе раздела фаз или низкотемпературной поликонденсацией в растворе [1, 2]. Последняя предпочтительнее, так как позволяет получать более высокомолекулярный продукт и дает возможность использовать раствор полимера непосредственно для формирования волокна. Известно [3], что волокна из ПАГ класса Х-500 обладают высокими термостойкостью, прочностью и модулем.

В данной работе методами спектра мутности [4], вискозиметрии и оптической микроскопии исследовали структурообразование ПАГ в растворе DMAA при повышенных температурах.

Исследовали образцы полимера, синтезированные низкотемпературной поликонденсацией в растворе DMAA с характеристиками: растворы ПАГ в DMAA с $c=5,65$ вес.% ($M_v=4,76 \cdot 10^4$ и $[\eta]=5,6$ дл/г) (ПАГ-1) и растворы ПАГ в DMAA с $c=9,57$ вес.% ($M_v=7,22 \cdot 10^4$ и $[\eta]=8,7$ дл/г) (ПАГ-2). Образец ПАГ-2 нейтрализовали окисью этилена, ПАГ-1 не нейтрализовали. Величину $[\eta]$ определяли в DMSO; M_v рассчитывали по формуле $[\eta]=6,15 \cdot 10^5 \cdot M_v^{1,06}$ [5]. Спектры мутности снимали на спектрофотометре СФ-4А и высокотемпературном фотометре (ВТФ) [6]. В кювету сравнения помещали DMAA. Вязкость измеряли на реовискометре Хеппера. Микроскопическое исследование проводили на поляризационном микроскопе с фотографической приставкой ФМН-3.

При повышении температуры в растворах ПАГ фиксированных концентраций наблюдается структурообразование тем более интенсивное, чем выше температура, а при охлаждении до комнатной температуры растворы вновь становятся прозрачными.

К статье Л. В. Прозорова и др.

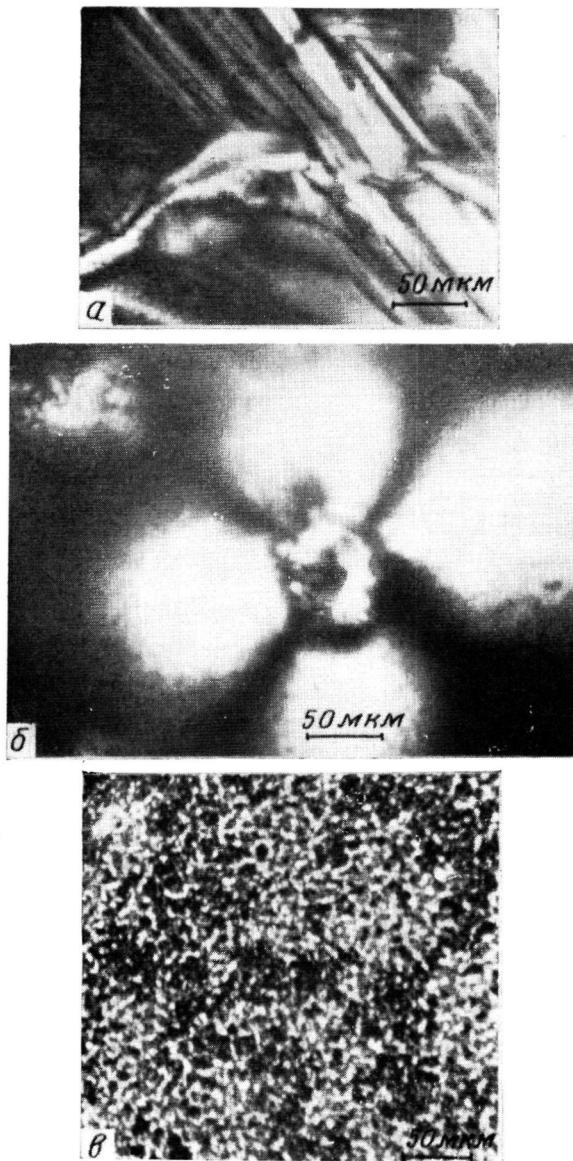


Рис. 4. Оптические микрофотографии системы ПАГ—ДМАА в поляризованном (*а*, *б*) и обычном свете (*в*):
а — под действием сдвигового усилия; *б* — включения твердой фазы; *в* — пространственная структура при повторном нагревании при 95° ($\times 200$)

Для характеристики формирующейся структурной организации применяли метод спектра мутности. Экспонент длины волны в спектральной зависимости мутности является функцией размера и относительного показателя преломления t ($t = \mu/\mu_0$, где μ и μ_0 — показатели преломления дисперской фазы и дисперсионной среды соответственно [4]). Для расчетов параметров надмолекулярных частиц (НМЧ) использовали таблицы характеристических функций светорассеяния $n(\alpha, m)$, $K(\alpha, m)$, $v(\alpha, m)$ из [7] для определенного для данной системы $m=1,21$. За дисперсионную среду принимали молекулярный раствор полимера с $\mu_0=1,450$, а за дисперсионную фазу — ансамбль НМЧ, показатель преломления которых рассчитывали по формуле Гладстона-Дейла из инкремента показателя преломления $\partial\mu/\partial C=0,2 \text{ д.л./г}$. Плотность полимера $d=1,51 \text{ г./см}^3$ [5].

Надмолекулярную структуру (НМС) и кинетику ее изменения при разных температурах характеризовали средним эквивалентным радиусом \bar{r}_λ НМЧ, мутностью системы τ при характеристической длине волны $\lambda=800 \text{ нм}$, числовой N и весовой W концентрацией частиц. Рис. 1 демонстрирует характер кинетики формирования НМС в растворе ПАГ-1.

Рис. 1. Кинетика формирования НМС в режиме термостатирования при 90° (a) с последующим термостатированием при комнатной температуре (b)

Рис. 2. Температурная зависимость параметров НМС растворов с концентрацией полимера 3,14 (1), 6,33 (2) и 9,57 (3) вес.%; время термостатирования растворов при каждой температуре 40 мин.

Рис. 3. Фазовая диаграмма системы ПАГ — ДМАА: 1 — бинодаль, 2 — спинодаль

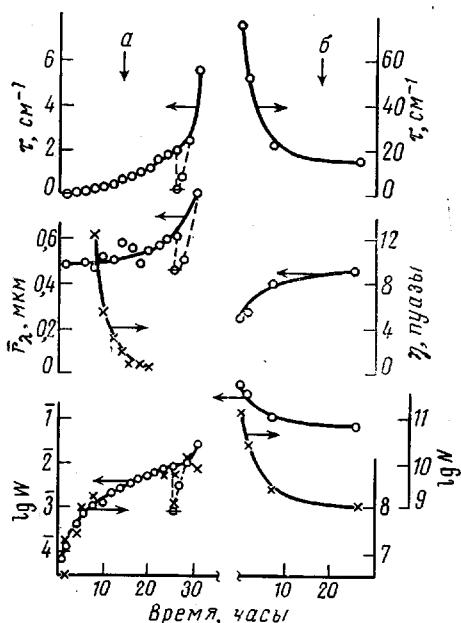


Рис. 1

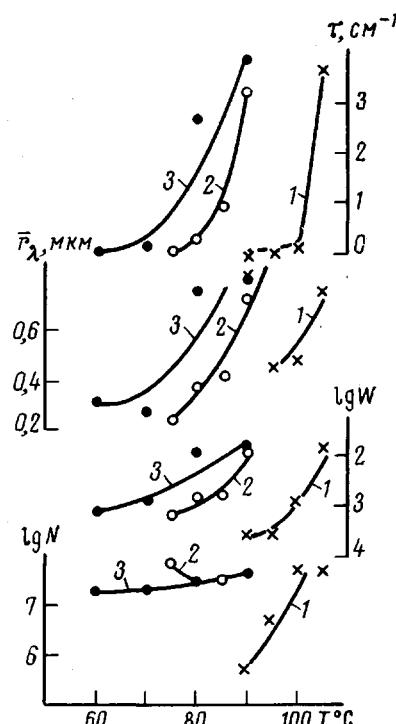


Рис. 2

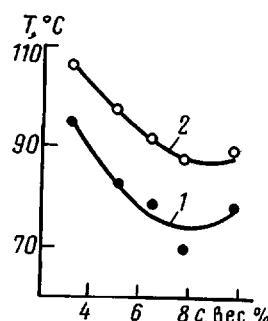


Рис. 3

На рис. 2 показана температурная зависимость параметров НМС растворов ПАГ-2 с разной концентрацией полимера при 40-минутном термостатировании. Из рисунков видно, что структурирование в системе ПАГ-ДМАА проявляется в увеличении мутности системы, размеров и концентрации НМЧ. Проведенные эксперименты показывают, что температуры, при которых происходит структурообразование растворов фиксированных концентраций, зависят от молекулярной массы полимера и содержания хлористого водорода в растворителе. Так, растворы ПАГ-1 не показывают заметного роста мутности в течение 3 час. термостатирования в стеклянной кювете при температурах вплоть до 90°. При перенесении раствора для измерений в металлическую кювету ВТФ за тот же период времени наблюдается значительное увеличение параметров НМС уже при 75°.

Очевидно, в кювете ВТФ структурообразование инициируется комплексами, образующимися при взаимодействии солянокислого ДМАА с металлом стенок кюветы, и происходит при более низкой температуре.

Разбавление раствора ПАГ-2 растворителем приводит к тому, что структурная организация обнаруживается при более высоких температурах (рис. 2). Скорость формирования НМС с увеличением температуры возрастает. На основе описанного ранее [8] способа построения диаграмм свойств по экстраполяции скорости изменения мутности на нулевое (бинодаль) и бесконечное (спинодаль) значение получена фазовая диаграмма системы ПАГ-ДМАА (рис. 3), которая показывает, что структурообразование в данной системе вызывается фазовым разделением аморфного типа с нижней критической температурой смешения. Отсутствие общей точки у бинодали и спинодали является, по-видимому, результатом термокинетической природы метода построения диаграммы свойств.

Вязкость раствора ПАГ уменьшается с увеличением температуры при всех напряжениях сдвига P , заданных для реовискосметра. Если при температурах 25 и 50° в измеряемом диапазоне P (до 7000 дин/см²) фиксируется наибольшая ньютоновская и, частично, структурная ветви, то при 75 и 90° преобладает структурная ветвь вязкости. По мере термостатирования при 90° происходит снижение вязкости во времени (рис. 1), что, по-видимому, объясняется высаживанием полимерной фазы из раствора ПАГ. При охлаждении раствора до температур ниже бинодали вязкость вновь повышается и происходит растворение осажденного полимера.

Подобная обратимость проявляется в уменьшении мутности и других параметров НМС при снижении температуры до комнатной (рис. 1, б и точки с горизонтальной чертой на рис. 1, а).

Рассмотрение процесса структурирования с помощью оптического микроскопа (при 200-кратном увеличении) показало, что нагревание раствора ПАГ-1 под покровным стеклом до 75° дает точечные двулучепреломляющие образования, не меняющиеся при последующем нагревании до 90°. Если образец подвергается воздействию сдвигового усилия (например, движением покровного стекла), то в результате образуются ориентированные двулучепреломляющие структурные элементы (рис. 4, а) с включением твердой фазы (рис. 4, б). Подобный эффект характерен для анизотропных составов [9] (см. вклейку).

Повторное нагревание при 95° в течение 45 мин. приводит к резкому помутнению раствора и образованию хорошо фиксируемой зернистой пространственной структуры (рис. 4, в), которая при охлаждении и продолжительном выдерживании в течение нескольких суток при комнатной температуре как бы «оплавляется», что сопровождается заметным уменьшением мутности.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон
Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
12 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Авт. свид. 180796, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 8, 79; Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Ю. Страняи, Докл. АН СССР, 180, 1105, 1968.
2. А. В. Токарев, Л. В. Чикурина, Г. И. Кудрявцев, А. И. Смирнова, Г. Д. Литовченко, Химич. волокна, 1970, № 5, 20.
3. J. Preston, W. B. Black, W. L. Hofferbert, J. Macromolec. Sci., A7, 45, 67, 1973.
4. В. И. Кленин, О. В. Кленина, Н. К. Колнибоготчук, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 32, 39, 45, 52; С. Б. Щеголев, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., А13, 2809, 1971.
5. J. J. Burke, J. Macromolec. Sci., A7, 187, 1973.
6. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. А. Колчанов, Б. И. Шварцбурд, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А16, 2351, 1974.
7. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, В. И. Лаврушин, Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем, Изд-во Саратовского ун-та, 1976.
8. В. И. Кленин, Л. В. Прозоров, Б. И. Жиздюк, Высокомолек. соед., А16, 1665, 1974; J. Polymer Sci., C 44, 93, 1974.
9. Пат. Англии 1283065, 1969; Пат. Франции 2010753, 1970; Пат. США 3671542, 1972; В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, А. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б13, 707, 1971.

УДК 541.64:547.556.3

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА АЗОКРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*n*-АМИНОФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Г. С. Кикотъ, М. Г. Чайсер, М. И. Черкашин

При исследовании поли-*n*-нитрофенилацетилена [1] изучена возможность его восстановления до поли-*n*-аминофенилацетилена (ПАФА) с последующим диазотированием и азосочетанием.

ПАФА, полученный восстановлением поли-*n*-нитрофенилацетилена металлическим оловом в конц. HCl, представляет собой аморфный темно-коричневый порошок, хорошо растворимый в ДМФ, частично в ацетоне и метаноле. Гидрохлорид ПАФА хорошо растворим в воде.

Диазотированием ПАФА в водной среде и сочетанием полидиазосоединения с различными азосоставляющими бензольного (резорцин, *m*- и *n*-аминофенол, 2,6-диметилфенол, *n*-оксибензойная кислота, N-метил- и N,N-диэтиланилин, дифениламин, 4,4'-азоференол) и нафтилового ряда (β -нафтол, 1,3-диоксинафтиалин, 2-азобензол-1-нафтиалин, 1-нафтол-4 и -5-сульфокислота, 2-нафтол-6-сульфокислота, 1-амино-8-нафтол-4-сульфокислота, α - и β -нафтиламин, N-фенил- α -нафтиламин, нафтионовая кислота, 1-нафтиламин-8-сульфокислота, 1- и 2-нафтиламина-3,6-дисульфокислота, 2-нафтиламина-6,8-дисульфокислота, 2-нафтиламина-5-сульфокислота и монокалиевая соль 2-нафтиламина-4,8-дисульфокислоты) получен ряд полимерных азосоединений. Они являются аморфными (по данным рентгеноструктурного анализа) порошками красно-бурового или фиолетового цвета, плохо растворимы в воде и спиртах, значительно лучше в ДМФ и ДМСО, с плохой пленкообразующей способностью. На воздухе и в вакууме ($\sim 10^{-4}$ torr) полидиазосоединения не теряют в весе до 250–300° (при скорости подъема температуры 3 град/мин) и характеризуются, в зависимости от природы азосоставляющей, величиной электропроводности $\sigma_{293^\circ \text{ K}} = 10^{-8} - 10^{-15} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (для большинства $\sigma_{293^\circ \text{ K}} = 10^{-6} - 10^{-10} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Электронные спектры поглощения в видимой области полимерных и модельных азокрасителей (получены сочетанием *n*-толидиазонийхлорида с соответствующими азосоставляющими) в растворах этанола, ДМСО и ДМФ в нейтральной, щелочной и кислой средах аналогичны. Вней-