

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Мукменева, Л. Х. Сабирова, В. Х. Кадырова, П. А. Кирпичников, Пласт. массы, 1975, № 1, 51.
2. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, А. Н. Пудовик, Н. С. Колюбакина, Докл. АН СССР, 164, 1965, 1050.
3. Э. Г. Чеботарева, Д. Г. Победимский, Н. С. Колюбакина, Н. А. Мукменева, П. А. Кирпичников, А. Г. Ахмадуллина, Кинетика и катализ, 14, 891, 1973.
4. А. Г. Ахмадуллина, Н. А. Мукменева, П. А. Кирпичников, Н. С. Колюбакина, Д. Г. Победимский, Высокомолек. соед., A16, 370, 1974.

УДК 541(64+24)

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА МЕТОДОМ УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ

Г. Е. Прозорова, А. В. Павлов, М. М. Иовлева,  
Р. В. Антипова, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков

Ранее было показано, что растворы поли-*n*-бензамида (ПБА) в ДМАА, а также в серной кислоте при достижении определенной критической концентрации (5—13% в зависимости от средней молекулярной массы) проявляют свойства жидких кристаллов [1—4]. Причина образования жидкокристаллической структуры в растворах ПБА связана, как можно полагать, с высокой жесткостью макромолекул ПБА, состоящих из фенильных колец, соединенных CO—NH-группами. Переход растворов ПБА в жидкокристаллическое состояние является предпосылкой для получения волокон с высокими прочностными свойствами [5].

В связи с вышеуказанным изучение свойств растворов ПБА, в том числе молекулярно-массовых характеристик, приобретает большой теоретический и практический интерес. В работе [2] по критическим концентрациям перехода изотропных растворов в анизотропные, т. е. находящиеся в жидкокристаллическом состоянии, для нескольких нефракционированных образцов ПБА были рассчитаны значения средних молекулярных масс по уравнению

$$\varphi^* = \frac{8}{P} \left( 1 - \frac{2}{P} \right), \quad (1)$$

где  $P$  — осевое отношение макромолекул, связанное со степенью полимеризации (т. е. с молекулярной массой). Значения молекулярных масс исследованных образцов ПБА в интервале от 10 000 до 30 000 были использованы для нахождения констант  $K$  и  $a$  в уравнении Марка — Хаувинка

$$[\eta] = KM^a, \quad (2)$$

где  $K = 1,59 \cdot 10^{-8}$ ,  $a = 1,85$ . Обосновано считать, что высокое значение  $a$  для системы ПБА — растворитель, образующий жидкые кристаллы, свидетельствует о жесткости макромолекул ПБА, а не об объемных эффектах.

В продолжение этих исследований в настоящей работе предпринята попытка экспериментально оценить молекулярные массы фракций ПБА с использованием метода седиментации в ультрацентрифуге и определить при этом константы  $K$  и  $a$ .

Для фракционирования брали образец полимера, полученный методом низкотемпературной поликонденсации хлоргидрата *n*-аминобензоилхлорида в растворе ДМАА с 3% LiCl. Попытки подобрать систему растворитель — осадитель, разделяющуюся на жидкие фазы, что, как правило, обеспечивает эффективность фракционирования кристаллизующихся по-

Таблица 1  
Фракционный состав ПБА

Фракция, №	Содержание фракций, %	$[\eta]$ , дл/г
1	0,66	0,4
2	0,84	0,5
3	4,64	1,1
4	7,45	1,5
5	15,80	1,6
6		1,6
7		2,2
8	25,03	2,2
9		2,2
10	3,88	2,0
11	6,18	2,3
12	3,41	2,7
13	9,43	3,0
14	22,40	3,2

лимеров, не дали положительных результатов. Дробное осаждение ПБА из раствора не привело к селективному разделению по молекулярным массам: выделенные фракции имели одинаковые или близкие значения характеристической вязкости. Предполагая, что главным препятствием для фракционирования является кристаллизация в процессе осаждения ПБА, мы попытались использовать метод дробного растворения. Для этого из 1%-ного раствора ПБА в DMAA с 3% LiCl был осажден полимер 20%-ным раствором LiCl в воде при температуре  $-10 - -12^\circ$ . В таких условиях, согласно рентгенографическим данным, получается ПБА с низкой степенью кристалличности. Характеристическая вязкость осажденного полимера в DMAA с 3% LiCl равна 2,1 дл/г. В качестве растворителей применяли растворы DMAA с 3% LiCl с переменным содержанием воды. При изменении количества воды от 10 до 1% удалось фракционным растворением выделить 14 фракций ПБА. Из них несколько фракций, имевших близкие характеристические вязкости, были объединены. Результаты фракционирования представлены в табл. 1.

Для ряда фракций, наиболее отличающихся по характеристическим вязкостям, определены средневесовые молекулярные массы по методу

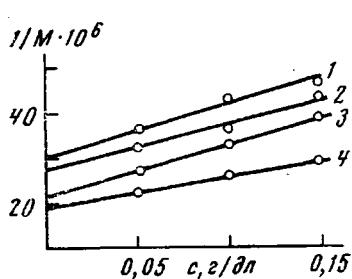


Рис. 1. Концентрационная зависимость молекулярных масс фракций ПБА с  $M = 33\ 000$  (1), 35 600 (2), 46 500 (3) и 52 500 (4)

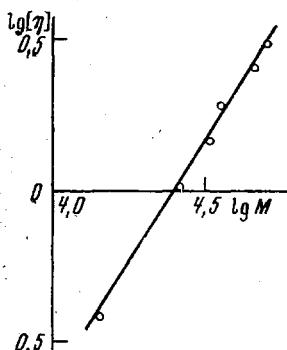


Рис. 2. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости ПБА от молекулярной массы

Арчибальда [6] при скорости вращения ротора 20000 об/мин. Вследствие концентрационной зависимости молекулярной массы проводили экстраполяцию на нулевую концентрацию (рис. 1). Полученные значения ММ приведены в табл. 2.

По найденным ММ построена в логарифмическом масштабе зависимость  $[\eta]$  от ММ (рис. 2) и определены значения постоянных  $K$  и  $a$  в уравнении Марка — Хаувиника

$$[\eta] = 7,52 \cdot 10^{-8} \cdot M^{1,64} \quad (3)$$

Как видно,  $a$  имеет высокое значение, хотя оно несколько ниже, чем рассчитанное в работе [2].

Для фракций, представленных в табл. 2, была предпринята попытка определить коэффициенты седиментации (на ультрацентрифуге МОМ-3170). При этом использована двусекторная кювета с искусственно создаваемой

границей при скорости вращения ротора 50 000 об/мин. Продолжительность опытов составляла 80 — 130 мин. (в зависимости от молекулярной массы фракций). Седиментационные измерения проводили для растворов ПБА в ДМАА с 3% LiCl при температуре 25°. Исследование концентрационной зависимости для нескольких фракций показало, что в интервале значений концентраций от 0,20 до 0,05 г/дл коэффициенты седиментации практически не зависят от концентрации (рис. 3). Из табл. 2 видно, что коэффициенты седиментации  $S$  для всех фракций имеют крайне низкие значения и различие их находится практически на пределе разрешающей способности ультрацентрифуги. Эти обстоятельства не позволяют использовать коэффициенты седиментации для корректной характеристики жесткости полимера ПБА, а также оценки молекулярной массы фракций по соотношению Флори — Манделькерна [7]. Действительно, если попытаться на основании полученных коэффициентов седиментации оценить термодинамическую жесткость (сегмент Куна), то значение сегмента Куна плохо согласуется с представлениями о высокой жесткости макромолекул ПБА, проявляющейся в способности растворов ПБА образовывать жидкие кристаллы. Так, исходя из данных о молекулярной массе и  $S_0$ , построили зависимость  $S_0 = f(M^{1/2})$  (рис. 4) и определили тангенс угла наклона полученной прямой. По известному тангенсу  $\operatorname{tg} \alpha$ ,  $M_{\text{зв}} = 119$ , проекции

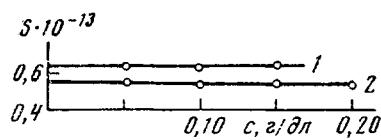


Рис. 3. Зависимость константы седиментации фракций ПБА с  $M = 26 000$  (1) и 52 500 (2) от концентрации раствора в ДМАА с 3% LiCl

Таблица 2

Значения молекулярных масс ПБА

Фракция, №	$[\eta]$ , дл/г	$S$ , ед. седеберга	$M \cdot 10^{-8}$ (по Арчибальду)
1	0,4	0,50	13,8
3	1,1	0,55	26,0
4	1,5	0,57	33,0
10	2,0	0,59	35,6
12	2,7	0,63	46,5
14	3,2	0,65	52,5

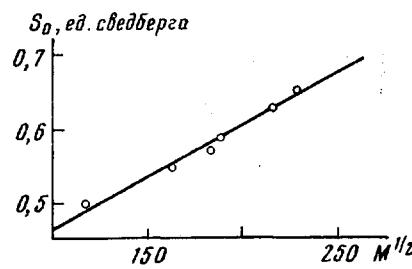


Рис. 4. Зависимость константы седиментации  $S_0$  от молекулярной массы для растворов фракций ПБА

звена на направление молекулярной оси  $\lambda = 6,39 \text{ \AA}$  (из данных рентгенографии [2]) вычислили сегмент Куна ( $A$ ) из соотношения (4), используемого в случаях, когда справедлива модель персистентной или червеобразной цепи [8].

$$\operatorname{tg} \alpha = 3,24 \cdot 10^{-4} (1 - \bar{v}\rho) \eta_0^{-1} \left( \frac{M_{\text{зв}}}{\lambda A} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где  $\bar{v}$  — парциальный удельный объем полимера,  $\rho$  — плотность растворителя,  $\eta_0$  — вязкость растворителя. При таком расчете сегмент Куна для ПБА получается равным 380—390 Å. Это значение для ПБА, образующего жидкие кристаллы в растворах при достижении концентрации в несколько процентов, очевидно, является существенно заниженным. Низкое значение сегмента Куна получается также при расчете по соотношению, предлагаемому для модели слабо изогнутого стержня [9]. В связи

с этим оценка жесткости макромолекул ПВА с использованием данных скоростной седиментации представляется проблематичной.

Подводя итог изложенному, следует отметить, что полученные экспериментальные данные (константа  $a$  в уравнении Марка — Хаувинка и низкие значения коэффициентов седиментации) подтверждают, что макромолекулы ПВА обладают высокой жесткостью, проявление которой было первоначально обнаружено по возникновению жидкокристаллического состояния в растворах ПВА.

Авторы выражают благодарность Л. П. Мильковой за рентгенографические измерения.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
14 IV 1975

#### 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., Б13, 707, 1971.
2. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., Б15, 757, 1973.
3. С. И. Бандурян, М. М. Иовлева, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б17, 188, 1975.
4. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Л. П. Милькова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б17, 190, 1975.
5. А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Т. А. Соколова, Химич. волокна, 1975, № 1, 23.
6. W. Archibald, J. Phys. Chem., 51, 1204, 1974.
7. D. Mandelkern, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.
8. J. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
9. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А16, 944, 1974.

УДК 541.64:536.4

#### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИАЗОФЕНИЛЕНА

А. А. Берлин, А. П. Маслюков, Л. И. Белова,  
Б. Г. Герасимов

В работах [1, 2] описан синтез полимеров, содержащих полисопряженные полиазофениленовые фрагменты. Было показано [3], что введение полиазофениленовых фрагментов в макромолекулы ПС приводит к существенному замедлению скорости термоокислительной деструкции, а механические добавки полиазофенилена не оказывают влияния на скорость деструкции ПС. Однако замедление скорости деструкции линейных блок-сополимеров (БС) может быть обусловлено не только ингибирующим действием полисопряженных блоков, но и влиянием инородных звеньев в цепи полимера, которые прерывают процессы деполимеризации.

Для оценки вклада ингибирующего действия полисопряженных блоков была исследована термоокислительная деструкция смесей ПС с ранее синтезированными линейными сополимерами и с синтезированными в данной работе привитыми сополимерами полиазофенилена и ПС.

Синтез линейного сополимера ПС и полиазофенилена описан в работах [2, 4]. Для синтеза привитых сополимеров мы проводили разложение N,N'-бис-(нитрозоацетил)бензидина в присутствии эмульгированного раствора ПС в циклогексане (соотношение фаз 1 : 2, эмульгатор — алкилсульфонат натрия, 5% в водной фазе). Прививку проводили в отсутствие кислорода воздуха при 40°. Для прививки брали раствор ПС ( $[\eta] = 0,43 \text{ дL/g}$ ), концентрация N,N'-бис-(нитрозоацетил)бензидина 120 вес.% к ПС, продолжительность реакции 2 часа.