

изменения выражены резче и, по предварительным данным, обусловлены процессами превращений в жестком блоке.

Следует отметить, что блок-сополимеры, несмотря на наличие связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ , достаточно гидролитически стабильны. Заметный гетерогенный гидролиз их наступает при  $160^\circ$ .

Таким образом, полученные полиарилат-полисилоксановые блок-сополимеры представляют собой эластопласти с микрогетерогенной структурой и характеризуются высокими механическими свойствами в широком интервале температур и достаточно высокой термической и термоокисительной устойчивостью.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, С. И. Бейлин, И. Н. Маркевич, Высокомолек. соед., A13, 1278, 1971.
2. А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, Сб. Физические свойства эластомеров, «Химия», 1975, стр. 120.
3. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1965, № 4, 39.
4. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968, стр. 22.

---

УДК 541.64:532.77

### СЕДИМЕНТАЦИЯ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИСУЛЬФОНАМИДА

*Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Щетинин А. М.,  
Новлева М. М., Папков С. П.*

К числу новых волокнообразующих полимеров принадлежит полисульфонамид (ПСА) — полиамид на основе 4,4'-диаминодифенилсульфона и терефталевой кислоты. В основной цепи ПСА паряду с ароматическими циклами, соединенными амидными группами, имеются группы  $-\text{SO}_2-$ . Такое строение ПСА, приближая его в какой-то мере к ароматическим полиамидам типа поли-*n*-бензамида, поли-*n*-фенилентерефталамида, в то же время должно обуславливать существенные отличия в поведении и свойствах этого полимера. Сведения относительно свойств этого полимера, в частности в разбавленных растворах, немногочисленны [1–3]. Между тем они необходимы при решении ряда важных вопросов научного и прикладного характера. Так, например, при рассмотрении природы термостойкости полимера или волокна полезно располагать прямыми данными о жесткости полимера. Учитывая соображения такого рода, а также самостоятельную значимость вопроса о равновесной жесткости полимеров, особенно такого своеобразного строения, которое отмечено выше для ПСА, мы предприняли исследование вязкостных и седиментационных характеристик разбавленных растворов ПСА с целью равновесной жесткости макромолекул ПСА.

Объектом исследования служил полимер, полученный низкотемпературной поликонденсацией 4, 4'-диаминодифенилсульфона и дихлорангидрида терефталевой кислоты в ДМАА. Полимер выделяли из реакционного раствора водой в виде пленок, которые

тщательно промывали, сушили и затем использовали для фракционирования. 10 г ПСА с  $[\eta]=1,8 \text{ дL/g}$  в ДМАА при  $20^\circ$  были расфракционированы на 20 фракций методом дробного осаждения диоксаном из 1%-ного раствора в ДМАА с добавкой хлористого лития и хлористого кальция [3]. Растворителем для всех дальнейших опытов служил ДМАА. Очистку растворителей и растворов производили путем фильтрации через стеклянные фильтры Шотта и центрифугированием (для опытов по светорассеянию). Характеристические вязкости определяли с помощью капиллярного вискозиметра типа Уббелоде. Для ряда фракций, наиболее отличающихся по  $[\eta]$ , определены коэффициенты седиментации методом скоростного ультрацентрифугирования при скорости

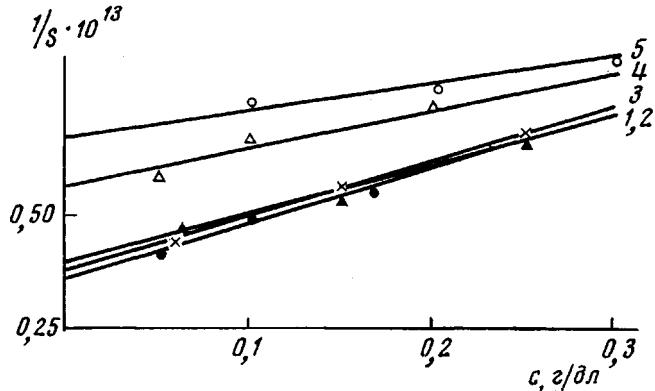


Рис. 1. Зависимость коэффициентов седиментации фракций ПСА от концентрации с  $M=109\,000$  (1), 90 000 (2), 72 000 (3), 50 000 (4), 25 000 (5)

вращения ротора — 50 000 об/мин на ультрацентрифуге МОМ 3170. При этом использовали двухсекторную кювету с искусственно создаваемой границей. Продолжительность опытов составляла 90—120 мин. (в зависимости от  $M$  фракций). Коэффициенты седиментации рассчитывали по максимуму седиментограмм. В исследуемом интервале концентраций от 0,30 до 0,06 г/дл обнаружена концентрационная зависимость коэффициента седиментации (рис. 1). Значения констант седиментации получали экстраполяцией к бесконечному разбавлению и использовали для расчета молекулярных масс по формуле Флори — Манделькерна [4]. При этом использовано значение инвариантов  $2,5 \cdot 10^6$ . Парциальный удельный объем полимера определяли пикнометрическим способом при концентрации полимера в растворе 1—2%. Он оказался равным  $0,650 \text{ см}^3/\text{г}$ , плотность растворителя  $\rho_0=0,9363 \text{ г}/\text{см}^3$ , вязкость растворителя  $\eta_0=-0,94 \text{ седз}$ .

#### Молекулярно-массовые характеристики ПСА

Фракция, №	$[\eta], \text{ дL/g}$	$S_o, \text{ седберга}$	$\bar{M}_s, \eta \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2} (\text{по Арчибальду})$	Фракция, №	$[\eta], \text{ дL/g}$	$S_o, \text{ седберга}$	$\bar{M}_s, \eta \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2} (\text{по Арчибальду})$
1	2,30	2,86	1060	1090	5	1,62	2,40	656	685
2	2,10	2,77	940	980	6	1,45	2,00	456	500
3	2,00	2,70	870	900	7	1,00	1,71	345	334
4	1,75	2,57	755	720	8	0,80	1,50	248	250

Результаты исследований сведены в таблицу. В таблице представлены также средневесовые молекулярные массы  $\bar{M}_w$ , рассчитанные методом Арчибальда [6] при скорости вращения ротора 16 000 об/мин.

Имеющуюся концентрационную зависимость  $\bar{M}_w$  исключали экстраполяцией к бесконечному разбавлению (рис. 2). Обращает на себя внимание, что молекулярные массы, рассчитанные по формуле Флори — Манделькерна, справедливой для модели статистического клубка, и по методу Арчибальда, не связанному с представлениями об определенной модели, удовлетворительно коррелируют. По полученным значениям  $\bar{M}_w$  построены в логарифмическом масштабе зависимости  $S_o$  и  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  (рис. 3) и найдены значения постоянных  $K$  и  $a$  в уравнении Марка — Куна —

$$[\eta] = 6,90 \cdot 10^{-4} M^{0,70}$$

$$S_0 = 2,34 \cdot 10^{-2} M^{0,42}$$

Такой порядок величин  $K$  и  $a$  согласно [7] характерен для макромолекул в состоянии статистического клубка. Попытка определить  $M$  методом светорассеяния привела к примерно вдвое завышенным значениям. Причиной этого, возможно, является присутствие в ПСА микрогеля, на наличие которого указывает характер седиментограмм. На результаты измерений молекулярных масс методом седиментации в ультрацентрифуге наличие микрогеля не должно отражаться вследствие быстрого его

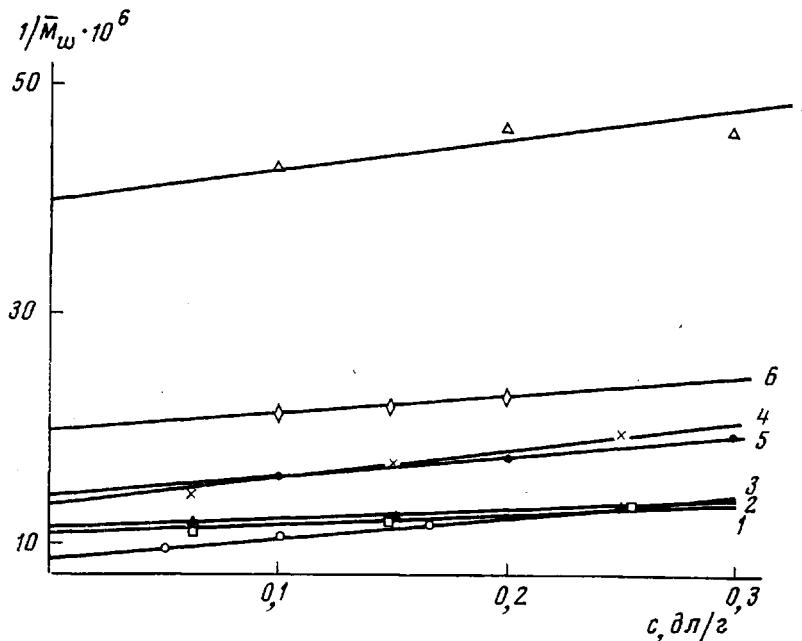


Рис. 2. Концентрационная зависимость молекулярных масс фракций ПСА с  $M=109\ 000$  (1), 98 000 (2), 90 000 (3), 72 000 (4), 68 500 (5), 50 000 (6), 25 000 (7)

осаждения на дно ячейки. Этим, по-видимому, объясняется и некоторое расхождение наших результатов и приведенных в работе [3].

Располагая данными о  $M$ ,  $[\eta]$ ,  $S_0$ , можно оценить равновесную жесткость ПСА. Как известно, оценка равновесной жесткости связана с выбором модели для цепи полимера. Если моделировать цепь ПСА статистическим клубком и для оценки равновесной жесткости использовать уравнение Фиксмана — Штокмайера [8]  $[\eta] = K_0 M_w^{0,5} + 0,51 \Phi_0 B M$ , то из зависимости  $[\eta]/M^{1/2}$  от  $M^{1/2}$  (рис. 4, кривая 1) по интерсепту можно определить значение  $K_0 = 0,004$  и затем рассчитать сегмент Куна  $A$  из соотношения  $K_0 = (\lambda A / M_0)^{1/2} \Phi_0$ , где  $\lambda$  — проекция звена на направление молекулярной оси, равная 15,2 Å [9];  $A$  — сегмент Куна;  $M_0$  — молекулярная масса звена;  $\Phi_0$  — константа Флори.

Сегмент Куна оказался равным 32 Å, т. е. он включает всего лишь два мономерных звена или шесть фенильных колец. Из соотношения  $K_0 = \Phi_0 (\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$  определена величина  $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ , равная 1,13 Å. Оценка равновесной жесткости из зависимости  $M^{1/2} / S_0$  от  $M^{1/2}$  (рис. 4, кривая 2) дает значение  $A = 40$  Å. Из сравнения полученного значения  $A = 36$  Å с рассчитанным аналогично [10],  $A_f = 50$  Å для эквивалентной цепи ПСА, в которой вращение вокруг всех связей, кроме N—C в амидной группе,

является свободным, следует, что модель статистического непротекаемого клубка для ПСА неадекватна. Поэтому предпринято определение жесткости ПСА с использованием модели персистентной цепи. Для этого построены зависимости  $M/[\eta]$  от  $M^{1/2}$  и  $S_0$  от  $M^{1/2}$ , найдены тангенсы угла наклона полученных прямых и вычислены значения сегмента Куна  $A$ . По вискозиметрическим и седиментационным данным  $A=70$  и  $77 \text{ \AA}$  соответственно. Эти величины близки между собой, но значительно превышают величины сегмента Куна, вычисленные при использовании модели статистического клубка. Однако и в этом случае число звеньев в сегментах Куна не более 5.

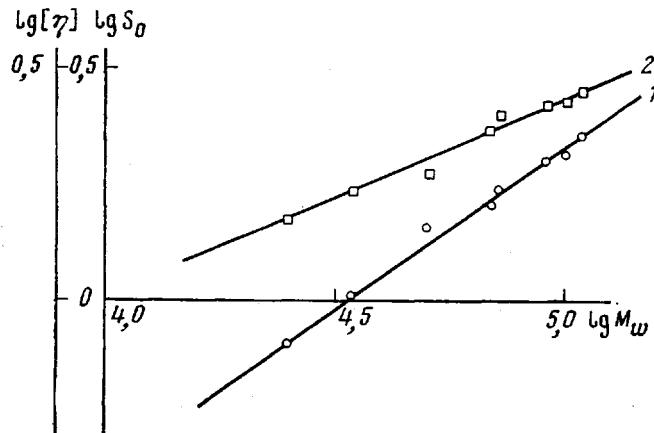


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости (1) и констант седиментации (2) от молекулярной массы в логарифмических масштабах

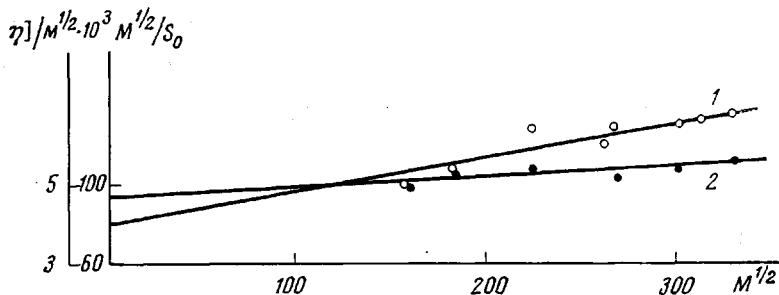


Рис. 4. Зависимость  $[\eta]/M^{1/2}$  (1) и  $M^{1/2}S_0$  (2) от молекулярной массы фракций ПСА

Таким образом, при оценке равновесной жесткости по модели персистентной цепи сегмент Куна ПСА по абсолютной величине превышает  $A$  гибкоцепных полимеров в 4–5 раз, оставаясь в то же время довольно низким по сравнению с такими ароматическими полiamидами, как поли-*n*-бензамид, поли-*n*-фенилентерефталамид [11], а число звеньев в нем типично для полимеров с гибкими цепями. В соответствии с этим ПСА, по-видимому, следует рассматривать как полимер со значительной равновесной гибкостью.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт искусственного волокна  
ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Диброва, Г. Е. Прозорова, А. М. Щетинин, С. П. Папков, Химич. волокна, 1973, № 2, 9.
2. В. М. Голубев, А. В. Данилова, О. А. Ольховников, В. М. Савинов, С. К. Герасимова, Высокомолек. соед., Б16, 699, 1974.

Поступила в редакцию  
28 II 1977

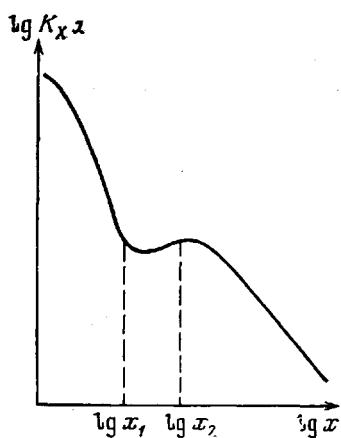
3. А. В. Данилова, В. М. Голубев, О. А. Ольховников, Н. П. Самойлова, В. М. Савинов, Высокомолек. соед., *B18*, 194, 1976.
4. D. Mandelkern, P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, *20*, 212, 1952.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
6. W. Archibald, *J. Phys. Chem.*, *51*, 1204, 1974.
7. S. Huang, E. Hellmuth, *Polymer Preprints*, *15*, 505, 1974.
8. W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, *C1*, 137, 1963.
9. Г. А. Кузнецов, Н. И. Никифоров, В. П. Лебедев, В. Г. Журавлев, В. М. Савинов, Высокомолек. соед., *A16*, 2711, 1974.
10. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, *227*, 1379, 1976.
11. M. Arpin, C. Strazielle, *Makromolek. Chem.*, *177*, 581, 1976.

УДК 541.64:539.199

## К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРЕ ЗАВИСИМОСТИ РАВНОВЕСНЫХ КОНСТАНТ МАКРОЦИКЛИЗАЦИИ ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ

*Халатур П. Г., Степаньян А. Е.*

Исследование процесса равновесной макроциклизации в гетероцепочных полимерах, способных к внутри- или межцепному обмену, позволяет получить характеристики конформационного состояния макромолекул в растворе и в блоке. Из экспериментальных данных [1–3] известно, что для ряда полимерных систем равновесная константа макроциклизации  $K_x$  не является монотонно убывающей функцией числа мономерных звеньев  $x$ , как это предсказывает теория [4, 5]. При некотором значении  $x$ , характерном для каждого полимера, на графике зависимости  $\lg K_x$  от  $\lg x$  наблюдается перегиб, подобный изображенному на рисунке.



Зависимость логарифма равновесной константы макроциклизации от логарифма числа мономерных звеньев в цепи

Мы предположили, что перегиб связан с дальними внутримолекулярными взаимодействиями, которые в условиях проведения экспериментов [1–3] (концентрированные растворы или расплав) не скомпенсированы межмолекулярными взаимодействиями типа полимер – растворитель или полимер – полимер. В этих условиях при достижении определенной длины цепи  $x_1$  возможен переход от квазиупорядоченной вытянутой конформации *A*, свойственной коротким цепям, к статистическому клубку *B*.

При  $x < x_1$  увеличение размеров макромолекулы приводит к быстрому росту среднеквадратичного расстояния между ее концами и, следовательно, к уменьшению  $K_x$ . Такой характер зависимости нарушается при достижении критической длины цепи  $x_1$ , когда силы внутримолекулярного притяжения в области  $x_1 - x_2$  обусловливают переход от конформации *A* к конформации *B*, с чем и связано некоторое увеличение  $K_x$  (рисунок). Последующее уменьшение  $K_x$  вызвано ростом среднеквадратичного расстояния между концами цепи по мере увеличения размеров клубка *B*. Для конформации *A* характерно значительное отличие распределения вектора, соединяющего концы макромолекулы, от гауссового. Для конформации *B* это отличие невелико. Поэтому величины  $K_x$ , найденные в соответствии