

ченных волокон приведены в таблице. Исследование светостойкости показало, что волокно из модифицированного ПЭТФ обладает значительно большей устойчивостью к действию УФ-облучения по сравнению с волокном из ПЭТФ.

Волокна из модифицированного ПЭТФ с т. пл. 255–258° и $\eta_{ud}=0,43$ – $-0,49$ (*o*-хлорфенол, 60°) формовали на лабораторном стенде из расплава при 275–280° и скорости 36 м/мин (температура вытяжки 85°, кратность вытяжки 4,0).

Институт физико-органической химии АН БССР

Поступила в редакцию
27 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Альбрехт, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, т. 8, стр. 5.
2. Сб. Химия – производству. Современное состояние и основные направления в развитии промышленности химических волокон, вып. 2, «Знание», 1975, стр. 4, 92.
3. Ф. Фурне, Синтетические волокна, «Химия», 1970, стр. 88.
4. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Успехи химии, 43, 1513, 1974.
5. А. И. Воложин, Л. Ю. Верховодка, Э. Т. Крутко, Е. А. Калеников, Я. М. Паушкин, Э. М. Айзенштейн, Л. П. Репина, К. А. Богданов, Авт. свид. 403702, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 43, 72.
6. А. П. Терентьев, Органический анализ, «Химия», 1966, стр. 77.

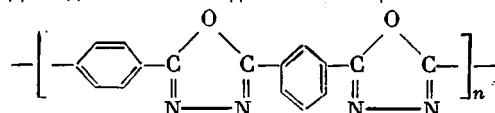
УДК 541.64:532.77:539.55

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА НА ВЯЗКОСТЬ СЕРНО-КИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАРИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

Куличихин В. Г., Семенова А. С., Васильев В. И.,
Коган Е. Г., Волохина А. В., Малкин А. Я.

Вискозиметрический метод, несмотря на то, что он не является прямым, достаточно чувствителен к изменению структуры полимерных систем, как это неоднократно отмечалось в литературе (например, [1, 2]). В общем случае вязкость сильно зависит от стереорегулярности макромолекул, наличия специфических надмолекулярных структур, степени разветвленности цепей и т. п. В данной работе сделана попытка оценить влияние относительного содержания фениленовых звеньев в *мета*- и *пара*-положениях на вязкость растворов полиарилен-1,3,4-оксадиазолов (ПОД) в концентрированной серной кислоте. Эти полимеры (особенно поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазол) относятся к классу жесткоцепных, и, хотя равновесная жесткость их цепей уступает соответствующей характеристике предельно жесткоцепных полимеров (поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерефталамида), она, тем не менее, значительно выше, чем в случае таких типичных волокнообразующих полимеров, как поликаапропамид и ПАН [3].

Элементарное звено исследованных ПОД содержит остатки изо-(ИФК) и терефталевой кислот (ТФК), соединенные оксадиазольным циклом



Исследовали растворы четырех образцов ПОД, содержащих 100, 90, 70 и 50% ТФК, приготовленные разбавлением исходного реакционного сиропа (концентрация 7,0%) 98%-ной серной кислотой. Таким образом, для каждого состава ПОД получили серию опытных растворов в интервале концентраций от исходной до 0,1%. Исходные образцы имели примерно одинаковую степень циклизации, т. е. относительное содержание оксадиазольных циклов, оцененное по методике [4], для всех ПОД составляло 93–97 %.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли из 0,5%-ных растворов ПОД в 98%-ной H_2SO_4 с помощью капиллярного вискозиметра типа Уббелоде. Измерение вязкости концентрированных растворов проводили на ротационном вискозиметре «Реогест», рабочий узел которого был изготовлен из кислотостойкой стали. Температура экспериментов во всех случаях составляла 20° .

Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η_0 от концентрации растворов с приведена на рис. 1. Из этих данных видно, что если в области малых концентраций величины η_0 практически одинаковы для различных ПОД, то при больших с вязкостью закономерно снижается с уменьшением содержания в сополимере ТФК-звеньев. В области концентрированных растворов выполняется следующая эмпирическая формула $\eta_0 = A \cdot c^k$, причем значение A непосредственно связано с микроструктурой цепи ПОД.

Для установления причин столь характерного влияния состава ПОД на вязкость подробно рассмотрим область разбавленных растворов. Это можно сделать по зависимости приведенной вязкости от концентрации, изображенной на рис. 2. Гидродинамические характеристики изолированных макромолекул для всех сополимеров различаются очень мало, а та тенденция к уменьшению $[\eta]$ с понижением содержания ТФК-звеньев, которую можно обнаружить при тщательном анализе рис. 2, по-видимому, связана с незначительным увеличением компактности макромолекул.

Взаимодействие же различных ПОД с растворителем зависит от микроструктуры цепи. Это видно по закономерному снижению угла наклона зависимости $\eta_{ud}/c = f(c)$ с уменьшением содержания ТФК-звеньев в цепи. Пользуясь терминологией работы [5], можно сказать, что реологическая эффективность появления межмолекулярных взаимодействий в растворах возрастает с повышением количества *пара*-замещенных групп в макромолекуле ПОД.

Тем не менее различия только в угловом коэффициенте зависимости приведенной вязкости от концентрации не объясняют наблюдаемого масштаба изменения вязкости с составом ПОД в области концентрированных растворов, что является отличием исследованных систем от растворов гибкоцепных полимеров [5]. В данном случае при анализе концентрационной зависимости вязкости необходимо рассмотреть еще один параметр, «следящий» за свойствами надмолекулярной структурной сетки концентрированного раствора. В качестве такого параметра может быть использована критическая концентрация c_{kp} , отвечающая формированию в растворе развитой системы межмолекулярных взаимодействий. В случае расплавов полимеров аналогом этого параметра является величина критического молекулярного веса M_{kp} , начиная с которого высокомолекулярные соединения приобретают комплекс типично «полимерных» свойств: высокоеэластичность, постоянную температуру стеклования, образование надмолекулярной структурной сетки.

В литературе содержатся близкие к полученным в данной работе результаты о влиянии микроструктуры цепи на зависимость вязкости от молекулярного веса для блочных полимеров. Речь идет о серии 1,4-поли-бутадиенов, для которых при $M < M_{kp}$ варьирование содержания *цистранс*-звеньев практически не сказывается на вязкости, а при $M > M_{kp}$ вязкость систематически возрастает с повышением *транс*-1,4-звеньев в цепи [6]. По-видимому, механизм обоих явлений достаточно близок. Это видно из следующего рассуждения.

Запишем уравнение, предложенное в работах Фокса [1, 7], связывающее вязкость с молекулярными параметрами полимерных систем, в модифицированном виде

$$\eta_0 = K \frac{\langle R \rangle}{M} P_{kp} \left(\frac{P}{P_{kp}} \right)^6,$$

где R – параметр, пропорциональный гидродинамическому объему макромолекулы (в случае гибкоцепных полимеров его аналогом является

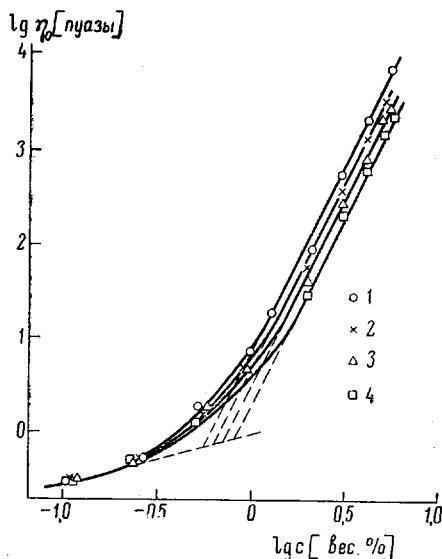


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации для растворов ПОД с 100 (1), 90 (2), 70 (3) и 50% (4) ТФК-звеньев в цепи

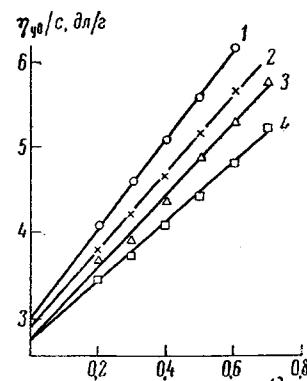


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для ПОД с 100 (1), 90 (2), 70 (3) и 50% (4) ТФК-звеньев в цепи

среднеквадратичный радиус инерции молекулярного клубка); P — молекулярный вес для блочных полимеров или концентрация для растворов, т. е. величины, влияющие на образование надмолекулярных контактов в полимерных системах; β — показатель степени в эмпирических формулах, связывающих η_0 с M или c ; K — условно принятый постоянным коэффициент, в который входят плотность системы, мономерный коэффициент трения в числовые множители. Отношение P/P_{kp} в общем случае характеризует густоту структурной сетки.

При $P < P_{kp}$, $\beta \rightarrow 1$, поэтому для растворов ПОД с разной микроструктурой цепи при $c < c_{kp}$ отношение вязкостей определяется как

$$\frac{\eta_0'}{\eta_0''} = \frac{\langle R \rangle' K'}{\langle R \rangle'' K''},$$

где штрих относится к ПОД со 100% ТФК, а два штриха — к ПОД с 50% ТФК-звеньев. В этой области концентраций различия в вязкости растворов определяются лишь размерами изолированной цепи, которые, судя по характеристической вязкости, практически одинаковы для разных ПОД. По этой причине $\eta_0' \approx \eta_0''$ (при $c < c_{kp}$).

Иное наблюдается для растворов с $c > c_{kp}$. В этом случае

$$\frac{\eta_0'}{\eta_0''} = \frac{K'}{K''} \frac{\langle R \rangle'}{\langle R \rangle''} \left(\frac{c_{kp}''}{c_{kp}'} \right)^{3,7}$$

Допуская, что изменение параметров, входящих в K , при такой эволюции состава ПОД невелико, можно принять, что отношение вязкостей определяется только отношением критических концентраций. Для ПОД со 100% ТФК-звеньев $c_{kp}=0,59$ (рис. 1), а для ПОД с 50% ТФК-звеньев $c_{kp}=0,83$. Тогда $\eta_0'/\eta_0'' \approx 3,6$, что близко к наблюдаемому экспериментально.

Несмотря на формальную аналогию между поведением жесткоцепных (к ним относится ПОД) и гибкоцепных (полибутадиены) полимеров, ме-

ханизм образования межмолекулярных контактов для них существенно различен. Если для гибкоцепных полимеров формирование узлов сетки обусловлено кинетической гибкостью цепи, т. е. достижением ею длины, достаточной для образования петель, захлестков и других механических узлов, то для жесткоцепных полярных полимеров определяющую роль играет энергетическое взаимодействие по функциональным группам, а также (из геометрических соображений) асимметрия цепи. Отсюда следует, что если для класса гибкоцепных полимеров величины c_{kp} и M_{kp} должны снижаться с повышением гибкости, то для класса жесткоцепных полимеров аналогичное изменение M_{kp} и c_{kp} будет вызываться увеличением асимметрии цепей. Цепь гомополимера ПОД действительно более асимметрична по сравнению с сополимерами. Однако в разбавленных растворах это различие настолько мало, что практически не оказывается на вязкости. С повышением концентрации различия накапливаются, что в конечном счете приводит к разным значениям c_{kp} . Таким образом, микроструктура цепей влияет на параметр густоты надмолекулярной физической сетки, а через него и на вязкость концентрированных растворов.

Всесоюзный научно-исследовательский
инstitut искусственного волокна

Поступила в редакцию
27 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. G. C. Berry, T. G. Fox, *Advances Polymer Sci.*, 5, 261, 1968.
2. В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, С. П. Папков, О. Н. Королькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, О. Б. Семенов, Высокомолек. соед., А16, 169, 1974.
3. С. Г. Ефимова, Н. П. Окромчадзе, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, С. П. Папков. Высокомолек. соед., Б19, 67, 1977.
4. В. Н. Одноралова, Р. А. Садекова, Л. М. Левитес, М. В. Шаблыгин, Г. И. Кудрявцев, Л. П. Пискун, Высокомолек. соед., Б16, 842, 1974.
5. V. E. Dreval, A. Ja. Malkin, G. O. Botvinnik, J. *Polymer Sci., Polymer Phys.*, Ed., II, 1055, 1973.
6. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин, Высокомолек. соед., А10, 2522, 1968.
7. T. G. Fox. *J. Polymer Sci.*, C9, 35, 1965.

УДК 541.64:547.244

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ *n*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИ-*o*-ОКСИАМИДОВ

*Сурикова М. А., Берестнева Г. Л., Хомутов В. А.,
Бекасова Н. И., Коршак В. В.*

Термическая полициклоконденсация является одним из общих и распространенных методов синтеза полигетероариленов, среди которых видное место занимают полибензоксазолы, получаемые циклизацией поли-*o*-оксиамидов [1, 2]. В настоящее время большой интерес представляют карборансодержащие полимеры, в том числе и карборансодержащие полигетероциклы, отличающиеся повышенной термической устойчивостью и растворимостью.

Ранее были синтезированы *m*-карборансодержащие поли-*o*-оксиамиды (ПОА) [3]. Однако попытки осуществить их циклизацию не увенчались успехом, поскольку как в случае термической, так и в случае химической полициклоконденсации образованию бензоксазольного цикла всегда сопутствовали процессы расщепления *m*-карборановой группировки, приводящие к образованию спицовых структур [3]. Поэтому представлялось интересным оценить возможность получения полибензоксазолов (ПБО) термической полициклоконденсацией ПОА, содержащих *n*-карборановые