

активности. Возможно, это объясняется тем, что гибель микробов происходит в основном в поверхностных слоях пленки, и дальнейшее повышение процента прививки не увеличивает концентрацию активных групп на единицу поверхности.

Из полученных результатов видно, что при введении четвертичных аммониевых солей непосредственно в состав высокомолекулярных соединений путем сополимеризации или прививки, можно получать полимерные материалы с высокой антимикробной активностью, которая сохраняется значительно более длительное время, чем в случае введения бактерицидных препаратов в виде механической примеси. При этом сохраняются те же закономерности влияния химической природы аниона и органических радикалов у атома азота четвертичной аммониевой соли, как и для их низкомолекулярных аналогов, описанных в [6].

Отсутствие вымываемых веществ при длительном выдерживании образцов сополимеров с четвертичными аммониевыми солями в боковых цепях макромолекул позволяет предположить, что гибель микробов происходит вследствие их миграции к бактерицидным группам полимера.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
23 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Благник, В. Занова, Микробиологическая коррозия, «Химия», 1965.
2. Б. Долежел, Коррозия пластических материалов и резин, «Химия», 1964.
3. Н. J. Hendey, Engineer, 227, 155, 1967.
4. O. Pauli, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 68, 275, 1966.
5. B. T. Ross, J. Paint. Technol., 41, 266, 1969.
6. А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч, Поверхностно-активные вещества и моющие средства, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 149; Г. Штюпель, Синтетические моющие вещества, Госхимиздат, 1960, стр. 501; В. И. Вашков, Практическое руководство по дезинфекции, 1962.
7. Д. А. Кочкин, И. Н. Азербаев, Олово(свинец) органические мономеры и полимеры, Алма-Ата, 1968.
8. E. Hoffman, A. Saracz, J. R. Barnett, J. Oil. Coll. Chem. Assoc., 49, 551, 1966.
9. М. В. Соловский, Е. Ф. Панарин, Т. М. Вершинина, 3-й Симпозиум по физиологически-активным синтетическим полимерам и макромолекулярным моделям биополимеров, Рига, 1971.
10. К. П. Заботин, И. П. Ческидова, Л. В. Малышева, Н. Ю. Новоспасская, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1975, вып. 3, стр. 64.

УДК 541(64 + 24)

К МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Смирнова В. Н.,
Новлева М. М., Авророва Л. В., Токарев А. В.,
Кудрявцев Г. И., Панков С. П.

В связи с использованием ароматических полiamидов для получения высокопрочных и термостойких волокон, пленок и других материалов за последние годы стала особенно очевидной необходимость изучения указанных полимеров в аспекте молекулярно-массовых характеристик, которые в известной степени определяют механические свойства волокон из этих полимеров.

Ранее получены данные о молекулярно-массовых характеристиках поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерефталамида [1—9]. В продолжение

исследований указанных ароматических полiamидов в настоящей работе определены молекулярно-массовые характеристики одного из представителей этого же класса, в элементарном звене которого фенильные группы сопряжены с гетерогруппами (полиазоамид ПА).

Исследование проведено на фракциях полимера. Для фракционирования использовали пленки, выделенные из реакционного сиропа водой. Пленки тщательно промывали и сушили. Фракционирование проводили методом дробного осаждения из 1% раствора полимеров в диметилацетамиде (ДМАА) ацетоном. 3,2 г ПА с $[\eta] = 5,3$ в ДМАА были расфракционированы на 14 фракций. Для каждой фракции определяли характеристическую вязкость в ДМАА при 20° в вискосизметре типа Уббелоде. Значения характеристических вязкостей полученных фракций находятся в интервале 0,2–9,6 дл/г.

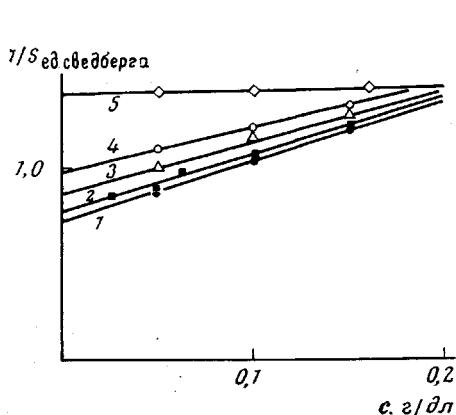


Рис. 1

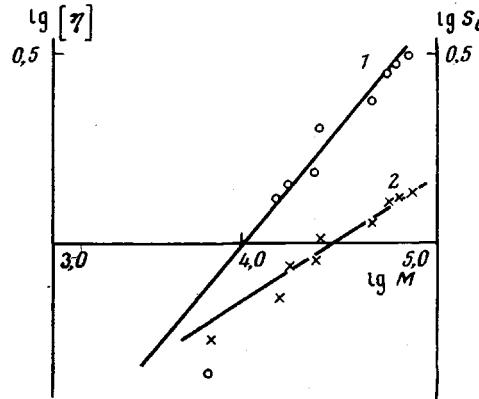


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициентов седиментации фракций ПА от концентрации с $M = 72\ 000$ (1), 55 500 (2), 45 600 (3), 24 000 (4) и 14 700 (5)

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

Для нескольких фракций, наиболее отличающихся по характеристическим вязкостям, были определены молекулярные массы по методу Арчибальда [10] с использованием седиментации в ультрацентрифуге при скорости вращения ротора 26000 об/мин.

Седиментационные измерения проводили на венгерской ультрацентрифуге МОМ 3170 для растворов в ДМАА при 25°. Коэффициенты седиментации фракций ароматического полiamида определяли при скорости вращения ротора 50000 об/мин.

Продолжительность опытов составляла 100–180 мин. (в зависимости от молекулярной массы фракций). При определении средневесовых молекулярных масс M_w (по методу Арчибальда) оказалось, что M_w от концентрации раствора полимера не зависит. Были определены константы седиментации S_0 , соответствующие условиям бесконечного разбавления (рис. 1). Для низкомолекулярных фракций ($[\eta] \leq 1,7$) концентрационной зависимости коэффициента седиментации не обнаружено. Полученные константы седиментации, несмотря на их низкие значения, представлялись возможным использовать для ориентировочного расчета молекулярных масс $M_{S,\eta}$ по формуле Флори — Мандельберна [11].

Результаты проведенных измерений и расчетов приведены в таблице. Из таблицы видно, что молекулярные массы ПА имеют значения, достигающие 70 000. При этом значения $M_{S,\eta}$ и M_w довольно близки, за исключением самой низкомолекулярной фракции.

По полученным результатам построены в логарифмическом масштабе зависимости $[\eta]$ и S_0 от M_w (рис. 2) и найдены значения постоянных K и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка

$$[\eta] = 1,58 \cdot 10^{-6} \cdot M^{1,20} \quad (1)$$

$$S_0 = 4,1 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,31}$$

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что значение экспоненты a в соотношениях (1) превышает единицу. Это может служить указанием

Молекулярно-массовые характеристики фракций ПА

| Фракция, № | $[\eta]$, дл/г | S_0 , ед. сед-берга | $M_{S,\eta}$ | M_w | Фракция, № | $[\eta]$, дл/г | S_0 , ед. сед-берга | $M_{S,\eta}$ | M_w |
|------------|--------------------------|-----------------------|--------------|--------|------------|--------------------------|-----------------------|--------------|--------|
| 1 | 9,6 | 1,33 | 69 000 | 72 000 | 6 | 4,4 | 1,00 | 28 000 | 24 500 |
| 2 | 8,8 | 1,30 | 57 200 | 62 500 | 7 | 2,3 | 0,90 | 19 000 | 23 400 |
| 3 | 7,8 | 1,28 | 52 000 | 55 500 | 8 | 2,0 | 0,85 | 16 100 | 16 800 |
| 4 | 6,9 | 1,16 | 48 200 | — | 9 | 1,7 | 0,70 | 11 000 | 14 700 |
| 5 | 5,5 | 1,14 | 41 800 | 45 600 | 10 | 0,2 | 0,55 | 2 600 | 6 600 |

на принадлежность полимера ПА к классу полимеров с жесткими цепями. Низкие значения коэффициентов седиментации (таблица), очевидно, также можно рассматривать как свидетельство достаточно высокой жесткости макромолекул ПА. При таких низких значениях коэффициентов седиментации непосредственный расчет по ним сегмента Куна, величина которого могла бы строго количественно охарактеризовать равновесную жесткость, представляется недостаточно корректным. Поэтому особенно важно заметить, что прямым экспериментальным подтверждением принадлежности ПА к жесткоцепным полимерам является способность его растворов, подобно растворам ПБА, ПФТА, переходить в жидкокристаллическое состояние. Хотя на основании полученных данных и не рассчитывалось числовое значение сегмента Куна, тем не менее выявлены факты, указывающие достаточно определенно на жесткоцепной характер ПА.

Одновременно с экспериментами по изучению фракций ПА в ДМАА было проведено определение характеристической вязкости в 98%-ной серной кислоте, что показано ниже.

| $[\eta]$, дл/г | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|--|
| в ДМАА | 8,8 | 7,8 | 6,0 | 5,5 | 4,4 | 3,5 | 2,4 | 0,75 | |
| в H_2SO_4 | 6,1 | 5,9 | 5,5 | 4,0 | 3,4 | 2,8 | 1,7 | 0,55 | |

Эти данные в совокупности с величинами $[\eta]$, K , a , относящимися к полимеру в ДМАА, позволяют использовать, согласно работе [12], соотношение

$$\frac{1}{a_1} \lg \frac{[\eta]_1}{K_1} = \frac{1}{a_2} (\lg [\eta]_2 - \lg K_2),$$

где индекс 1 относится к ДМАА и 2 — к серной кислоте. Полученные значения a_2 и K_2 дают уравнение (1) для сернокислотных растворов в следующем виде:

$$[\eta] = 1,34 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1,20}$$

Как видно, показатель степени при M в уравнении Марка — Куна — Хаувинка в случае серной кислоты также больше единицы. Таким образом, определение молекулярно-массовых характеристик ароматического полиамида ПА показывает, что этот полимер характеризуется обычными по величине молекулярными массами, и в соответствии с экспериментальными данными о величине константы a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка, о величинах S_0 , а также по способности растворов переходить в жидкокристаллическое состояние, его следует относить к жесткоцепным полимерам. Эти сведения представляются особенно полезными в связи с актуальностью вопроса о факторах, определяющих комплекс высоких механических свойств изделий из исследуемого ароматического полиамида.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., **B15**, 757, 1973.
2. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, Е. И. Рюмчев, В. Я. Николаев, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, **224**, 398, 1975.
3. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штенникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, **224**, 1128, 1975.
4. Г. Е. Прозорова, А. В. Пацов, М. М. Иовлева, Р. В. Антипова, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., **B18**, 111, 1976.
5. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штенникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., **A18**, 2212, 1976.
6. М. Г. Битовская, С. В. Бушин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **B18**, 588, 1976.
7. M. Arpin, C. Strazielle, Makromolek. Chem., **177**, 581, 1976.
8. M. Arpin, F. Debeauvais, C. Strazielle, Makromolek. Chem., **177**, 585, 1976.
9. I. R. Schaeffgen, V. S. Foldi, F. M. Logullo, V. H. Good, L. W. Culrich, F. L. Killian, Polymer Preprints, **17**, 69, 1976.
10. W. I. Archibald, J. Phys. Chem., **51**, 1204, 1947.
11. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Chem. Phys., **20**, 212, 1952.
12. Методы исследования полимеров, под ред. П. В. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 265.

УДК 541.64.539.2

БЛИЖНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В НАБУХШИХ ПОЛИАЦЕТАЛЯХ

Дадиванян А. К., Айрапетян Г. А.

Известно, что в растворах и набухших образцах гибкоцепных полимеров существуют ближний ориентационный порядок — ориентация молекул растворителя относительно макромолекул [1—3]. Корреляция ориентаций полимерных цепей и молекул растворителя оказывает существенное влияние на оптические, электрические и термодинамические свойства растворов и гелей полимеров [1—13]. До последнего времени исследования ближнего ориентационного порядка ограничивались термодинамически гибкими макромолекулами. В то же время большой интерес представляет исследование полужестких и жестких макромолекул, которые по ряду свойств существенно отличаются от гибкоцепных. В связи с этим в настоящей работе исследован ближний ориентационный порядок в набухших образцах поливинилбутираля, поливинилформаля и поливинилэтилальформаля, молекулы которых из-за наличия циклов в главной цепи валентностей являются типичными полужесткими макромолекулами [14].

Исследовали промышленные образцы указанных полиацеталей, полученные на Ереванском заводе «Поливинилацетат». Содержание гидроксильных групп в полимерах составляло около 10%. Пленки толщиной 0,5—1 мкм получали выпариванием растворов этих полимеров в хлороформе на ртутной подложке. В раствор добавляли также перекись дихромата. Полученные пленки были прозрачными. Сшивание полимеров проводили облучением образцов УФ-излучением от лампы ПРК.

Оптическую анизотропию определяли методом фотоупругости. Исследование двойного лучепреломления в растянутых пленках проводили на стандартной установке с поворотным компенсатором и полутеневым устройством [15]. Положение пленки фиксировали зажимами: с помощью нижнего — пленку прикрепляли к термостату, а верхнего — соединяли с растягивающим устройством. Двойное лучепреломление в растянутой пленке определяли по соотношению

$$\Delta n = \frac{\delta_0 \lambda}{d} \sin 2\Delta\phi, \quad (1)$$

где δ_0 — максимальная разность фаз, вносимая компенсатором, $\Delta\phi$ — разность полутеневых азимутов компенсатора, соответствующих нагруженным и ненагруженным