

## СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИЦИАНАМИДОВ

*Ахметьева Е. И., Величко Т. Т., Изюмников А. Л.,  
Васильева И. В., Телешов Э. Н., Праведников А. Н.*

Полицианамиды (ПЦА) — ароматические полiamиды, содержащие нитрильные группы в остатке диамина или дикислоты, представляют значительный интерес в связи с тем, что их циклизация протекает по изомеризационному механизму и приводит к образованию новых классов термостойких полимеров, обладающих цennыми физико-механическими характеристиками [1, 2]. Однако свойства растворов таких полимеров и гибкость их цепей не изучены.

В данной работе методами светорассеяния и вязкости исследованы свойства растворов полицианамидов, синтезированных на основе 4,4'-дихлорформилдифенилоксида и 4,4'-диамино-3,3'-дициандифенилоксида или 3,3'-диамино-4,4'-дициандифенилоксида.

Исследованные полимеры получены поликонденсацией 4,4'-дихлорформилдифенилоксида и бис-(*o*-аминонитрилов), содержащих эминогруппы в *мета*- и *пара*-положениях относительно эфирной связи. Поликонденсацию проводили в растворе сульфолана в присутствии LiCl при 70° с удалением HCl в вакууме по методу [3]. На рис. 1 изображены структуры молекулярных цепей этих полимеров.

Полученные образцы фракционировали методом дробного осаждения в системе N-метилпирролидон (N-МП) — вода.

Светорассеяние растворов фракций ПЦА в N-МП измеряли на фотоэлектрическом нефелометре Fica (Франция) при вертикально и горизонтально поляризованном падающем свете при  $\lambda_0 = 546 \text{ нм}$  и 25°. Нефелометр калибровали по рассеянию бензола, принимая для него  $R_{vu} = 23 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ . Растворы обеспыливали центрифугированием

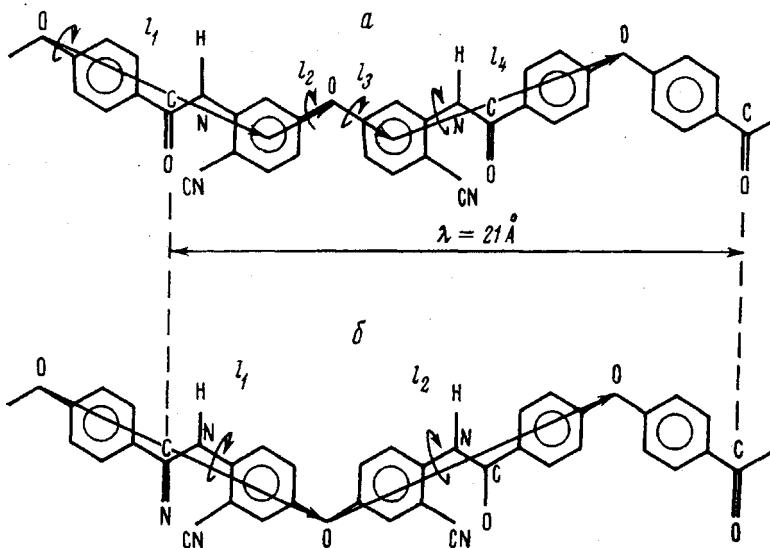


Рис. 1. Структура молекулярных цепей ПМЦА (a) и ППЦА (б)

при 16 000 об/мин в течение 1,5–2 час., а растворитель — фильтрованием через стеклянный фильтр G5. Результаты измерений обрабатывали по методу [4, 5]. Инкремент показателя преломления растворов  $dn/dc$  определяли на дифференциальном рефрактометре. Величина  $dn/dc$  практически не зависела от ММ фракций, и средние значения составили 0,182 и 0,190  $\text{мл/г}$  для поли-*m*-цианамида (ПМЦА) и поли-*p*-цианамида (ППЦА) соответственно. Величина удельного парциального объема, измеренная пикнометрически, оказалась равной 0,76  $\text{мл/г}$  для обоих полимеров.

Характеристические вязкости [ $\eta$ ] фракций ПЦА в N-МП измеряли при 25°, используя вискозиметр Бишофса.

В таблице представлены результаты измерений  $[\eta]$ , константы Хаггинаса  $k'$  и средневесовой молекулярной массы  $M_w$  фракций ПМЦА и ППЦА.

На рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе изображены зависимости  $[\eta]$  от  $M_w$  для фракций ПМЦА и ППЦА, построенные по данным

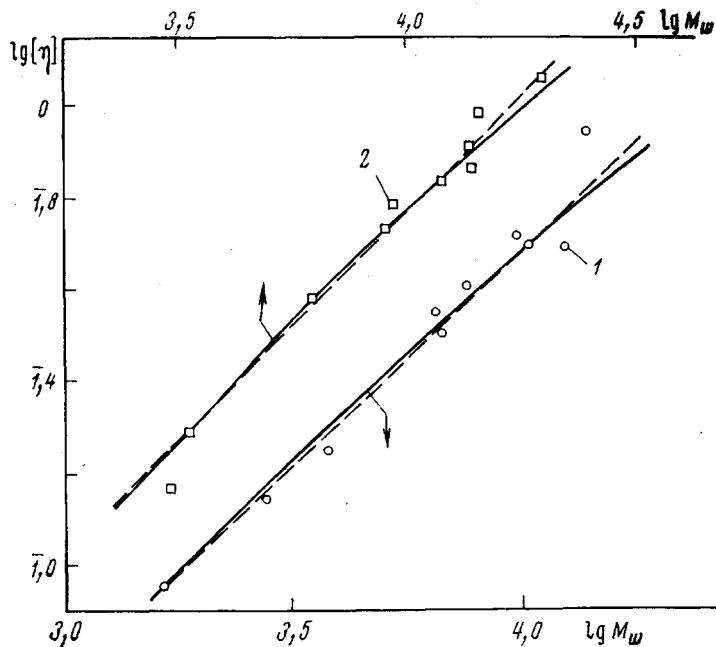


Рис. 2. Зависимость  $\lg[\eta]$  от  $\lg M_w$  для фракций ПМЦА (1) и ППЦА (2) в Н-МП. Пунктирные прямые – уравнения (1), сплошные линии – рассчитаны по уравнению работы [10]

таблицы. В исследованном интервале ММ эти зависимости описываются уравнениями Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = 7,75 \cdot 10^{-5} M^{0,95} \text{ для ПМЦА} \quad (1)$$

$$[\eta] = 5,95 \cdot 10^{-5} M^{1,0} \text{ для ППЦА}$$

Полученные уравнения характеризуются сравнительно высокими значениями показателя степени. Такие значения не могут быть объяснены эффектами набухания, которые обычно малы в данной области ММ, и, по-

#### Молекулярные характеристики фракций ПМЦА и ППЦА

Фракция, №	ПМЦА			ППЦА		
	$[\eta]$ , д.л./г	$k'$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$ , д.л./г	$k'$	$M_w \cdot 10^{-3}$
1	0,90	0,15	14,0	1,16	0,21	20,0
2	0,53	0,25	9,8	0,98	0,24	14,4
3	0,50	0,20	12,4	0,82	0,23	13,7
4	0,50	0,16	10,4	0,74	0,22	13,9
5	0,41	0,39	7,6	0,69	0,23	11,9
6	0,36	0,10	6,5	0,62	0,37	9,4
7	0,32	0,26	6,7	0,55	0,34	8,9
8	0,18	0,45	3,8	0,39	0,18	6,2
9	0,14	—	2,8	0,20	0,30	3,3
10	0,09	—	1,65	0,15	—	3,0

видимому, обусловлены эффектами протекания вследствие малой свернутости цепей ПЦА.

Результаты измерений  $[\eta]$  растворов ПЦА интерпретировали согласно [6], используя соотношения для вязкости растворов жестких эллипсоидов вращения

$$[\eta] = \bar{v}v(p); H^3 = 6p^2\bar{v}M/\pi N_A; p = H/d, \quad (2)$$

где  $H$  и  $d$  – соответственно большая и малая оси эллипсоида, моделирующего молекулу,  $v(p)$  – функция асимметрии эллипсоида [7].

На рис. 3 приведены зависимости величин  $H/Z$  и  $d$ , рассчитанные по данным таблицы и формулам (2), от степени полимеризации  $Z$ . Уменьшение  $H/Z$  и увеличение  $d$  с ростом  $Z$  обусловлено увеличением

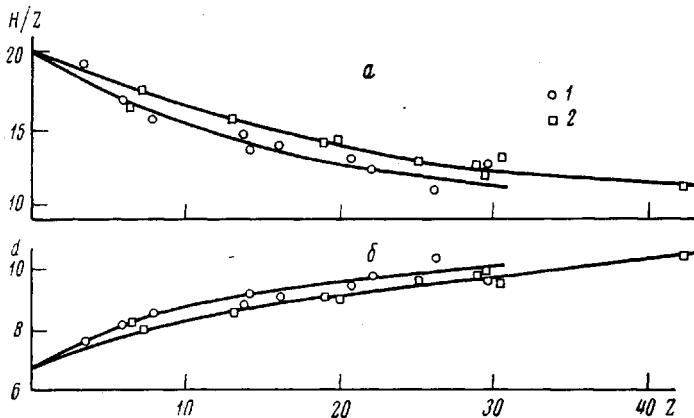


Рис. 3. Зависимость величин  $H/Z$  (а) и  $d$  (б) от степени полимеризации  $Z$  для ПМЦА (1) и ППЦА (2)

свернутости цепей вследствие их гибкости. Как видно из рис. 3, эти изменения проявляются несколько сильнее для ПМЦА, что может быть связано с большей гибкостью его молекул. Экстраполяция этих зависимостей дала для обоих полимеров практически совпадающие значения:  $H/Z=20$  и  $d=6,7 \text{ \AA}$ , удовлетворительно согласующиеся с длиной проекции мономерных звеньев ПЦА (рис. 1) и гидродинамическим поперечником цепей ароматического полиамида, исследованного в работе [8].

Для количественной оценки жесткости цепей ПЦА использовали метод, предложенный в работе [9]. Основой метода является соотношение Ямакава – Фуджи [10] для вязкости растворов макромолекул, моделируемых слабоизогнутыми стержнями

$$\begin{aligned} y &= \frac{24M_0[\eta]}{\pi N_A M^2} \left[ \ln \frac{L}{d} - 1,839 + \frac{8,24}{\ln(L/d)} - \frac{32,86}{\ln^2(L/d)} + \frac{41,1}{\ln^3(L/d)} \right] = \\ &= \lambda^3 \left[ 1 - \frac{2}{5} \cdot \frac{M}{M_0 S} + \frac{2}{15} \frac{M^2}{M_0^2 S^2} - \dots \right]; L \leq 2,28 \text{ \AA}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $M_0$  – молекулярная масса мономерного звена,  $\lambda$  – его проекция на направление основной цепи,  $L$  и  $d$  – контурная длина и гидродинамический поперечник макромолекулы соответственно,  $S$  – число мономерных звеньев в сегменте Куна, характеризующего равновесную жесткость полимерной цепи. Согласно [9], величина  $S$  вычисляется из начального наклона экспериментальной зависимости  $y=f(M)$ . Однако, вследствие нелинейности этой зависимости и сравнительно невысокой жесткости цепей исследо-

дованного ПЦА, надежное определение начального наклона экспериментальных кривых оказалось затруднительным. По этой причине для расчета величины  $S$  лучше использовать уравнение (3) в форме

$$X = 2,5 \frac{\lambda^3 - y}{\lambda^3 Z} = \frac{1}{S} - \frac{1}{3} \cdot \frac{Z}{S^2} + \dots \quad (4)$$

С помощью этого соотношения величина  $S$  находится экстраполяцией зависимости  $X$  от  $Z$ . При этом правильность экстраполяции можно про-контролировать по величине начального наклона этой зависимости, также

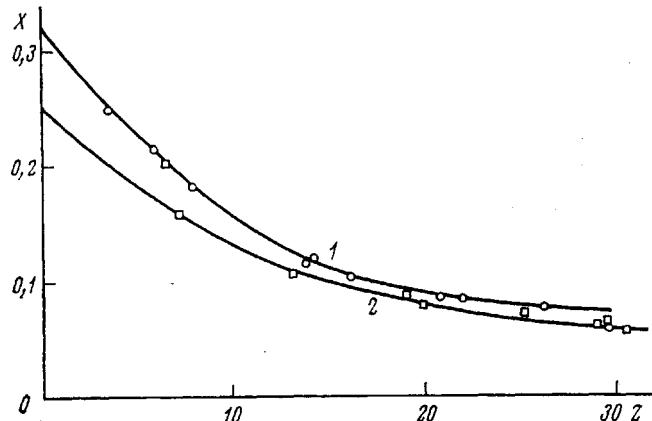


Рис. 4. Зависимость величины  $X$  от  $Z$  для ПМЦА (1) и ППЦА (2)

зависящего от  $S$ . На рис. 4 изображены зависимости  $X$  от  $Z$  для фракций ПМЦА и ППЦА, рассчитанные по данным таблицы. При вычислении величин  $X$  использовали экспериментальные значения  $\lambda=20$  и  $d=6,7$  Å, полученные для ПЦА. Экстраполяцией экспериментальных кривых найдено для ПМЦА  $S=3$  и ППЦА  $S=4$ , что соответствует длинам их статистических сегментов  $A=60$  и  $80$  Å. Найденные величины сегментов для ПЦА примерно в три-четыре раза превышают значения  $A$  для гибкоцепных полимеров. Это обстоятельство и сравнительно небольшая ММ исследованных фракций ПЦА, по-видимому, и являются причиной повышенных значений показателя степени в уравнениях Марка – Куна – Хаувинка, характерных для растворов червеобразных цепей.

В работе [10] получено уравнение для характеристической вязкости растворов червеобразных цепей. С помощью этого уравнения, используя найденные значения величин  $A$ ,  $\lambda$  и  $d$  для ПЦА, рассчитаны зависимости  $[\eta]$  от ММ, представленные на рис. 2. Как видно, рассчитанные зависимости удовлетворительно согласуются с экспериментальными, что подтверждает правильность оценки молекулярных параметров исследованных ПЦА.

Негауссов характер цепей ПЦА проявляется также в оптических свойствах их растворов. На рис. 5 изображена зависимость оптической анизотропии молекул  $\delta^2$ , вычисленной по измеренным значениям степени деполяризации рассеянного света  $\Delta_u$ , от ММ для фракций ПЦА. Кривые 1 и 2 на рис. 5 представляют теоретические зависимости для червеобразных цепей, рассчитанные по соотношению [11]

$$\delta^2 = \frac{2\delta_0^2}{3x} \left\{ 1 - \frac{1}{(3x)} [1 - \exp(-3x)] \right\}, \quad (5)$$

где  $x=2L/A$ ,  $\delta_0^2$  — характеристическая анизотропия цепи. Учитывая значительную погрешность при измерениях деполяризации светорассеяния, можно считать, что экспериментальные зависимости, по крайней мере, качественно согласуются с расчетными.

Уместно сопоставить найденные значения величин сегментов исследованных ПЦА с величинами сегментов, рассчитанными в предположении о свободном вращении вокруг связей основной цепи. Полимерные цепи

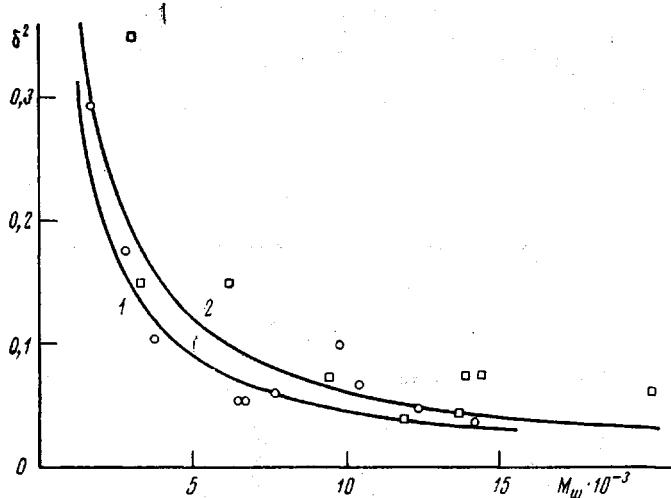


Рис. 5. Зависимость оптической анизотропии молекул  $\delta^2$  от  $M_w$  для фракций ПМЦА (1) и ППЦА (2). Сплошные линии рассчитаны по уравнению (5) при  $\delta_0^2=1$ ,  $\lambda=20\text{ \AA}$  и  $A=60$  (1);  $80\text{ \AA}$  (2)

ПЦА (рис. 1) можно заменить эквивалентными, состоящими из эффективных связей  $l_i$ , вокруг которых возможно вращение. Полагая вращение вокруг этих связей полностью свободным, по уравнению работы [12] получаем  $A=21$  и  $41\text{ \AA}$  для ПМЦА и ППЦА соответственно. Сравнивая эти величины с экспериментальными, находим степень заторможенности вращения  $\sigma^2=A/A_i=2,9$  для ПМЦА и  $\sigma^2=2,0$  для ППЦА. Полученные величины параметра  $\sigma^2$  для ПЦА свидетельствуют о сравнительно небольшой заторможенности внутреннего вращения. Определенный вклад в заторможенность вращения в ПЦА, вероятно, вносят нитрильные группы в остатке диамина, обладающие большим дипольным моментом ( $\approx 4$  Дебая). Так, стерические помехи и диполь-дипольное взаимодействие этой группы с амидной группой должны существенно ограничить свободу вращения вокруг связей  $C_{ap}-N$ . Из-за различия в геометрии цепей ПЦА, заторможенность вращения вокруг этих связей увеличивает реальные размеры цепей ПМЦА и не влияет на размеры цепей ППЦА. Этим, по-видимому, объясняется разница в найденных значениях параметра  $\sigma^2$  для этих изомеров. Не исключено также некоторое влияние слабых полизелектролитных эффектов, возникающих за счет того, что CN-группа значительно повышает N-H кислотность амидной группы по сравнению с незамещенным амином [13].

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
7 VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Л. Д. Дерюгина, Докл. АН СССР, 201, 830, 1971.
2. L. W. Frost, Заявка 2235151, Франция, 1974.
3. Г. И. Браз, Н. Н. Вознесенская, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., A14, 1822, 1972.

4. H. Utuya, J. Phys. Chem., 69, 4138, 1965.
5. Е. Г. Эренбург, Е. П. Пискарева, Н. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., А12, 2644, 1970.
6. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 103.
8. М. Г. Витовская, С. Б. Бушин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., Б18, 588, 1976.
9. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А18, 395, 1976.
10. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 7, 128, 1974.
11. G. C. Berry, Polymer Preprints, 18, 146, 1977.
12. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., А19, 54, 1977.
13. Э. С. Петров, Э. Н. Телешов, С. Г. Тадевосян, Н. Н. Шелганова, А. Н. Праведников, А. И. Шагенштейн, Ж. органич. химии, 13, 568, 1977.

УДК 541.64:547.398

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИОЛАМИДА

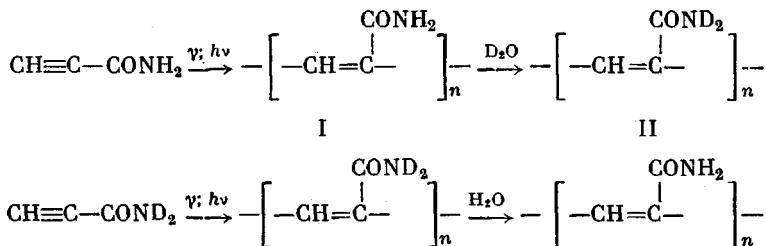
**Южакова О. А., Исаков И. В., Ридер Е. Э.,  
Герасимов Г. Н., Абкин А. Д.**

В литературе имеются данные о том, что в присутствии триэтиламина [1] и цианистого натрия [2] пропиоламид (ПА) образует полимеры со свойствами термостойких полупроводников. Однако ни структура этих полимеров, ни механизм полимеризации ПА установлены не были. Кроме того, не было данных о полимеризации ПА в других условиях, когда можно ожидать образования полимера иной структуры, чем при полимеризации, катализируемой основанием.

В настоящей работе впервые исследована полимеризация ПА в кристаллическом состоянии и в водном растворе под действием УФ- и  $\gamma$ -излучений, а также изучен процесс образования полимера ПА в присутствии триэтиламина.

Во всех случаях полимеризации ПА образуется коричневый термостойкий полимер с небольшой молекулярной массой ( $\eta_{ud} < 0,1$ ), слаборасторимый в воде и значительно лучше в ДМСО и ДМФ. Структура полимеров была изучена методом ПМР. Применение этого метода в данном случае осложнено тем, что сигналы от протонов при азоте и углероде налагаются друг на друга. Поэтому нами были исследованы также спектры полимера, в котором NH-водороды заменены на дейтерий.

Вначале рассмотрим полимеризацию твердого ПА. В спектре ПМР полимера, выделенного из облученного ( $\gamma$  или  $h\nu$ ) кристаллического ПА, наблюдается широкий, общий от всех имеющихся протонов сигнал в области от 6 до 8,5 м.д. В дейтерированном полимере широкий сигнал от CH-водородов находится в области 6,8 м.д. Однаковыми оказались спектры полимеров (с идентичным изотопным составом), полученных из дейтерированного и недейтерированного ПА.



Сравнение интегральных интенсивностей сигналов от протонов в спектрах полимеров I и II также показало, что полимерное звено содержит один CH- и два NH-водорода. Если бы в процессе полимеризации проис-