

ная ориентация цепей незначительна. Видимо, кристаллизация в процессе термической имидизации является необходимым условием сохранения высокой ориентации макромолекул, задаваемой в процессе формования волокон из фортополимера — полиамидокислоты. 4. Волокна с упорядоченной структурой сильно различаются по механическим свойствам. Модуль упругости волокон из полимеров 1—4* со стержневидными цепями в 5—10 раз выше, чем волокон на основе полимеров 5—9 с сильными изгибами цепей, и в 20 раз выше, чем волокон из полимеров 10—13 с неупорядоченной структурой.

Полученные результаты устанавливают связь ориентации и механических свойств полипирамеллитимидов с химическим строением диаминного фрагмента.

Институт высокомолекулярных
составов АН СССР

Поступила в редакцию
6 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Р. Прокопчук, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1976.
2. А. И. Кольцов, Ю. Г. Баклагина, Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, J. Polymer Sci., C 42, 867, 1973.
3. Ю. Г. Баклагина, Г. И. Горяйнов, Н. В. Ефанова, А. И. Кольцов, Л. Н. Коржавин, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, Н. Р. Прокопчук, Высокомолек. соед., A18, 1298, 1976.
4. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.
5. М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, Высокомолек. соед., B13, 352, 1971.

УДК 541.64:532.77

ПРОТОНИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Грибанов А. В., Кольцов А. И.

Среди ароматических полииамидов, способных к образованию жидкокристаллических растворов, наиболее исследованными являются поли-*p*-бензамид (ПБА) и поли-*p*-фенилентерефталамид (ПФТА) [1]. Волокна, получаемые из жидкокристаллических растворов этих полимеров, в отличие от полученных из изотропных растворов, обладают лучшими механическими характеристиками, что связано с высокой ориентацией молекул полимера в процессе получения волокон. Для жидкокристаллических растворов данных полимеров справедливы многие из общих для лиотропных полимерных систем закономерности. Особенностью этих полимеров является то, что они в достаточной степени растворимы и образуют жидкий кристалл в ограниченном ряду растворителей. (Для ПФТА только H_2SO_4 .) При исследовании различными методами растворов ПБА и ПФТА в H_2SO_4 большое внимание уделяется определению жесткости полимерной цепи: персистентная длина для ПФТА оценивается в $175 \pm 25 \text{ \AA}$ и для ПБА в $500 \pm 100 \text{ \AA}$ [2—4]. Несомненно, что данные о структуре полимера в растворе, его жесткости и взаимодействии с растворителем важны для понимания природы жидкокристаллического состояния полимеров. В работе [5] по аномальной концентрационной зависимости вязкости системы полииамид — кислота, по действию на вязкость добавления LiCl делается вывод о полизелектролитном эффекте в области низкой концентрации и

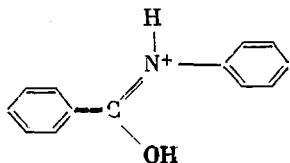
* В нашей статье [3] приведены заниженные значения модуля упругости для полимеров 1—3.

дается возможное объяснение такого эффекта протонированием амидной группы [2, 5]. Однако в других исследованиях [3, 4] этих растворов не наблюдалось аномального хода вязкости в серной кислоте.

Цель данного исследования — решить вопрос о протонировании полiamидов в серной кислоте, используя метод ЯМР протонов и ядер ^{13}C , чувствительный к протонированию различных соединений, включая простые амиды [6, 7].

Для исследования брали нефракционированные образцы ПБА и ПФТА, 98%-ную серную кислоту — H_2SO_4 и такую же D_2SO_4 при 99%-ном замещении по d . Концентрации растворов — 90 г/л. Спектры ПМР получены на приборе 60 HL (JEOL) и спектры ^{13}C на приборе CFT-20 (Varian) при комнатной температуре. В качестве модельных систем исследовали растворы бензамида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ и бензанилида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5$.

Методами УФ и ЯМР протонов [6] было показано, что бензамид в серной кислоте полностью протонирует по атому кислорода. В нашем исследовании протонирование бензамида четко проявилось также и в спектре ЯМР ^{13}C . В частности, сигнал группы CO сместился на 5,5 м.д. Анализ спектров ЯМР бензанилида, другого соединения, моделирующего звено полимеров, показывает, что и в нем происходит протонизация соединения по атому кислорода с увеличением порядка связи C—N по схеме



Об этом свидетельствуют одинаковые смещения сигналов ЯМР бензамида и бензанилида при переходе от непротонирующего растворителя к кислоте (таблица). В исследованных полимерах, к сожалению, затруднено получение данных о нейтральных растворителях, поскольку в DMAA — единственном растворителе для ПБА (ПФТА растворяется только в H_2SO_4) — сигналы ЯМР уширены и частично маскируются сигналами растворителя. Из спектров сернокислых растворов ПБА и ПФТА можно видеть, что поглощение CO в полимерах находится на 174 м.д. (для ПФТА) и на 173 м.д. (для ПБА) при относительно узкой ширине линии. Если учесть, что влияние атомов соседних звеньев (через бензольное звено) на полосу ЯМР поглощения мало, и зная для модельного соединения положение сигналов в инертном растворителе и в кислоте, можно утверждать, что и в случае полимеров происходит практически полное протонирование. На это также указывают некоторые линии поглощения ЯМР ^{13}C ароматического цикла ПБА.

Этот результат необходимо учитывать при рассмотрении причин жесткости ароматических полiamидов в кислых растворителях и их склонности к образованию нематической структуры. Данные взаимодействия полимерной цепи с H_2SO_4 могут быть использованы для решения вопроса о внутридоменной структуре жидкокристаллических полимерных растворов. Было показано [4], что даже при малых концентрациях система ПБА — DMAA не является истинным раствором, в то же время эта система при соответствующих концентрациях показывает характерное для полимерных жидкких кристаллов поведение. И хотя разными методами [3, 4] показано, что при низких концентрациях система ПФТА — H_2SO_4 является истинным раствором, вопрос о строении доменов жидкого кристалла ($c \approx 10\%$) еще не выяснен.

Поскольку в спектре ЯМР ^{13}C полимеров ПБА и ПФТА в серной кислоте при концентрациях, соответствующих жидкокристаллическому состоянию, наблюдается одна линия поглощения C=O, соответствующая протонированному состоянию, и нет линии непротонированного полиме-

Химические сдвиги ЯМР ^1H и ^{13}C поли- n -бензамида, поли- n -фенилентерефталамида и их модельных соединений

Соединение	Среда	$-\text{NH}-$	C_6H_5 (^1H)	C_1	$\text{C}_{(2)6})$	CO	C_1'	$\text{C}_{(2)6})$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	ДМСО		7,5–7,9			169,6 175,4	132,8 137,7	129,7 130,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	H_2SO_4		7,2–7,7	140,9	125,2	167,2	133,0	129,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5$	ДМСО	10,34	7,8–8,2	125,3	130,5	172,4	137,5	130,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5$	H_2SO_4	9,77	7,1–7,67	125,8	131,5	173,2	139,9	134,3
ПБА	H_2SO_4			b	b	174,7	b	b
ПФТА	H_2SO_4							

Причесания: Нумерация атомов углерода

b — уширенный сигнал в области 120—140 м.д.

ра, можно сделать вывод, что в жидкокристаллическом растворе все молекулы полимера связаны с молекулами кислоты, т. е. в доменах существует равномерное распределение молекул полимера и кислоты. Возможны два крайних состояния системы поликатион — противоионы: контактная ионная пара, удерживаемая электростатическими силами и водородной связью, и диссоциированное состояние. К сожалению, спектры ЯМР в данном случае не позволяют сделать выбор между этими двумя случаями.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Папков, В. Г. Куличихин, Жидкокристаллическое состояние полимеров, «Химия», 1977, стр. 86.
2. M. Arpin, C. Strazielle, Polymer, 18, 591, 1977.
3. V. N. Tsvetkov, G. I. Kudryavtsev, I. N. Shtennikova, T. V. Peker, E. N. Zakharova, V. D. Kalmykova, A. V. Volokhina, Europ. Polymer J., 12, 512, 1976.
4. V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, T. V. Peker, G. I. Kudryavtsev, A. V. Volokhina, V. D. Kalmykova, Europ. Polymer J., 13, 455, 1977.
5. В. З. Никонов, П. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 1529, 1963.
6. M. Liler, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1, 71, 1974.
7. C. Nagata, O. Hamada, S. Tanaka, Nippon Kagaku Kaishi, 7, 1029, 1976.
8. А. И. Кольцов, Н. Г. Бельникович, Высокомолек. соед., Б15, 645, 1973.
9. А. В. Грибанов, Н. Г. Бельникович, А. И. Кольцов, Высокомолек. соед., Б18, 440, 1976.

УДК 541.64:539(2+3)

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ И СТОЙКОСТЬ К РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА С РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

Карасев А. Н., Андреева И. Н., Карасева М. Г., Чепурко Л. А.

В линейном полиэтилене с незначительным количеством короткоцепочных ответвлений, имеющем широкое ММР, ответственной за высокие стойкость к растескиванию и механические свойства при растяжении при повышенных температурах является высокомолекулярная компонента ММР [1, 2].

Наличие короткоцепочных и длинноцепочных ответвлений в ПЭ приводит к различию свойств разветвленного и линейного ПЭ. Представляет интерес проверить, с одной стороны, сохраняется ли решающая роль высокомолекулярной компоненты в придании вышеуказанных свойств ПЭ, имею-