

где учтено, что функция корреляции  $\varphi(\tau) = \int_{\tau_1}^{\tau_m} F(\tau_c) e^{-\tau/\tau_c} d\tau_c$ , и рассматриваются только секулярные возмущения, можно получить

$$b_i = n_i \frac{1}{T_{2i}} = \Delta H_2^2 \tau_i = \Delta H_2^2 \int_{\tau_1}^{\tau_m} F_i(\tau) \tau d\tau,$$

т. е. сигнал  $m(t)$  является суперпозицией вкладов отдельных компонент.

Величины  $T_{2i}$  и  $b_i$  могут быть определены до эксперимента с полимолекулярной системой. Измерения с ПЭ выполнены в работах [7, 8]. Обнаружено, что экспериментальная величина

$$\frac{1}{\langle T_2 \rangle} = \sum_i \frac{n_i}{T_{2i}}$$

для системы из пяти мономолекулярных фракций хорошо согласуется с теоретической. Данное соответствие указывает на возможность применения принципа суперпозиции для количественного описания магнитной релаксации в полимерах с ММР.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 135, 155, 204, 256.
2. Александров И. В. Теория магнитной релаксации. М.: Наука, 1975, с. 112.
3. Connor T. M. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, № 9, p. 1574.
4. Дериновский В. С., Маклаков А. И., Зоммер М. М., Косточки А. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1306.
5. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 199.
6. Александров И. В. Теория ядерного магнитного резонанса. М.: Наука, 1964, с. 36.
7. Платонов М. П., Шевелев В. А., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1879.
8. Шевелев В. А., Белов Г. П., Платонов М. П., Ярда Е. Р. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 625.

Чувашский государственный  
университет им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию  
5.11.1981

УДК 541.64:546.226

#### О КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТАХ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

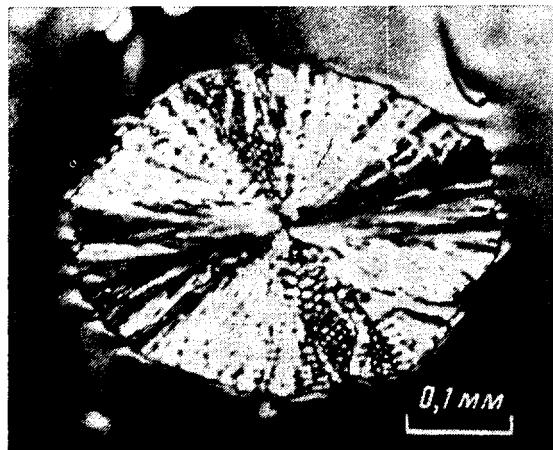
*Иовлева М. М., Платонов В. А., Милькова Л. П.,  
Бандурян С. И., Иванова Н. А.*

Поли-*n*-бензамид (ПБА) принадлежит к числу тех немногих полимеров, которые в течение ряда лет вызывают интерес исследователей, так как ПБА является типичным представителем жесткоцепных полимеров, обладающих сравнительно редко встречающейся способностью образовывать при определенных температурах и концентрациях жидкокристаллические растворы. Аспекты, связанные с жидкокристаллическим состоянием жесткоцепных полимеров, в том числе и ПБА, к настоящему времени во многом изучены [1]. Однако кроме свойства переходить в жидкокристаллическое состояние некоторые системы жесткоцепных полимеров, например поли-*n*-фенилентерфталамида (ПФТА), имеют еще одну интересную особен-

ность, заключающуюся в образовании кристаллосольватов. Изучение этой особенности, представляющей теоретический и непосредственно практический интерес, пока ограничено немногими работами. Недостаточно изучен вопрос об образовании кристаллосольватов и в конкретной системе ПБА –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

С учетом отмеченного данная статья посвящена рассмотрению совокупности экспериментальных результатов, свидетельствующих об образовании кристаллосольвата ПБА с серной кислотой.

Объектом изучения служили концентрированные 19%-ные растворы ПБА с  $[\eta] = 0,14 \text{ м}^3/\text{кг}$  в 99%-ной серной кислоте. Такие растворы, будучи приготовлены в условиях повышенных температур, при охлаждении до обычной комнатной температуры по истечении некоторого времени затвердевают. Затвердевшие системы снова превращаются в текучие при нагрева-



Сферолитная морфология кристаллосольвата ПБА с серной кислотой

ции до 60–62°. Наблюдения в поле оптического микроскопа показывают, что указанные системы в текучем и твердом состояниях обладают двулучепреломлением. При микроскопическом и даже визуальном просмотре твердых систем ПБА –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в них обнаруживаются сферолиты (рисунок). Особенно детально сферолиты можно видеть с помощью электронного микроскопа, обработав, например, в целях удаления серной кислоты тонкий слой затвердевшего раствора водой. Наряду со сферолитами, как это было показано ранее [2], в затвердевших системах электронно-микроскопический просмотр позволяет выявить образования, имеющие достаточно отчетливую геометрическую форму ромбов, дающих совершенно бедную дифракционную картину в электронном микроскопе. В этой связи уместно заметить, что именно факт формирования в концентрированных растворах ПБА в серной кислоте ромбовидных образований, аморфизующихся под действием воды, навел на мысль о возможности реализации кристаллосольватного состояния в этой системе [2].

Совокупность всех вышеперечисленных факторов поведения концентрированных растворов ПБА в серной кислоте дает веские основания считать, что в системе ПБА –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется кристаллосольват. Однако этот вывод остается в известной степени предположительным из-за отсутствия среди приведенных сведений рентгенографических данных, характеризующих структуру ПБА в присутствии и отсутствие серной кислоты. Поэтому затвердевшие концентрированные растворы ПБА исследовали рентгенографически. Для этого 19%-ные текучие (т. е. нагретые до 60–62°) растворы помещали в герметичную кювету со слюдяными окнами.

В результате охлаждения до комнатной температуры растворы в кювете затвердевали. Толщина облучаемого слоя составляла  $\sim 25 \cdot 10^{-5}$  м. Рентгенограммы снимали на  $\text{Cu}K\alpha$ -излучении на плоскую пленку. Межплоскостные расстояния, соответствующие дифракционной картине, представлены в таблице. Сравнение межплоскостных расстояний 19%-ной системы

**Межплоскостные расстояния (А) и относительные интенсивности дифракций**

Образец	Межплоскостные расстояния, Å											
	14,2 ср.	6,66 сл	5,81 сл	4,66 оч. сл	4,08 оч. с	3,73 оч. с	3,34 оч. с	3,12 сл	2,93 сл	2,54 оч. сл	2,29 оч. сл оч. сл	
19%-ный раствор ПБА в $\text{H}_2\text{SO}_4$												
ПБА	4,43 ср		3,69 оч. с		3,03 сл	2,24 оч. сл		2,07 сл				

Примечание. оч. с — очень сильный, с — сильный,ср — средний, сл — слабый, оч. сл — очень слабый.

ПБА —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сухого ПБА, выделенного из раствора, показывает, что их кристаллические решетки различны. Это можно объяснить тем, что ПБА способен кристаллизоваться совместно с серной кислотой, образуя индивидуальную решетку, отличающуюся от решетки ПБА.

Таким образом, результаты рентгенографического анализа можно рассматривать как прямое свидетельство образования в 19%-ном сернокислотном растворе ПБА кристаллосольваты  $\text{PBA} \cdot n\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 3; Папков С. П., Куличин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
- Папков С. П., Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Андреева И. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 658.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
5.II.1981

УДК 541.64:539.3

#### ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ИХ ДЕФОРМИРОВАНИИ В АДСОРБИОННО-АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ

Ефимов А. В., Мухаммед Я., Шитов Н. А.,  
Волынский А. Л., Коэлов П. В., Бакеев Н. Ф.

В последние годы все большее внимание уделяется влиянию жидкых агрессивных сред на механические и прочностные характеристики полимеров. Такого рода исследования имеют большое значение как для науки, так и для промышленности. Особый интерес вызывает влияние жидких адсорбционно-активных сред (т. е. жидкостей, не способных вызывать набухание или растворение полимера, но способных его смачивать) на механические свойства полимеров. Было установлено [1, 2], что эти жидкости резко ухудшают механические характеристики полимеров. Такого рода влияние объясняется снижением межфазной энергии полимера [3, 4] и является по существу проявлением эффекта Ребиндера.