

бильность полимера [1]. Естественно, чем выше скорость образования активирующих агентов, тем больше вклад каталитической реакции термоокислительной деструкции ПВХ в общий процесс термораспада полимера.

Таким образом, хотя кислород ускоряет термическую деструкцию ПВХ, однако для ПВХ, пластифицированного сложными эфирами, такое действие кислорода не имеет первостепенного значения, поскольку кинетика процесса в этом случае определяется окисляемостью пластифицирующего агента.

В работе использовали ПВХ марки С-70 (ГОСТ 14332-69). Характеристики использованных полизифиров приведены в таблице.

Методика изучения деструкции ПВХ и его смесей с полизифирами аналогична описанной в работе [3]. Скорость инициированного окисления полизифиров определяли по поглощению кислорода на статической манометрической установке с использованием в качестве инициатора перекиси ди-*трит*-бутила. Константу скорости инициирования k_i , согласно работе [4], полагали равной

$$\lg k_i = 15,26 - 36,3/\theta, \quad (4)$$

где $\theta = RT/1000 \lg e$. Время прогревания реакционного сосуда (объем 3 мл) до температуры опыта составляло ~30 с. Содержание O_2 в газовой смеси более 95 об.% при скорости подачи 3,5 л/ч обеспечивало протекание реакции в кинетическом режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1979, с. 61, 79.
2. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 17.
3. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аржаков С. А., Манушин В. И., Мамыкин А. В., Крайкин В. А. Высокомолек. соед. Б., 1979, т. 21, № 2, с. 194.
4. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 30.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
10.VIII.1981

УДК 541.64 : 532.77 : 536.7

О ВТОРЫХ ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТАХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В РАСТВОРАХ

Иовлева М. М., Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н.

Второй вириальный коэффициент A_2 , как известно, содержит важную информацию о сродстве к растворителю, а также о равновесной жесткости макромолекул. Повышение каждого из названных факторов вызывает рост величины A_2 [1]. Помимо этого A_2 зависит от ММ полимера. Для гибкоцепных и полужесткоцепных полимеров часто (хотя и не всегда [1]) наблюдается обратная зависимость A_2 от ММ полимеров. В области низких ММ характер зависимости может отличаться от зависимости для высоких значений ММ [2]. При низких ММ в некотором интервале может иметь место и непостоянство характера такой зависимости, которое проявляется, как подчеркивается в работе [2], в тем более широкой области ММ, чем большей равновесной жесткостью обладает полимер. При достижении постоянства зависимости величина A_2 для гибкоцепных полимеров может быть обратно пропорциональна значению $M^{0.4-0.3}$ [3]. Для полимеров с повышенной жесткостью макромолекул, например для производных

целлюлозы, обнаружено, что величина A_2 обратно пропорциональна молекулярной массе в степени порядка 0,5 и выше [4].

Полимеры с более высокой равновесной жесткостью типа поли-*n*-бензамида (ПБА) и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) в аспекте вторых вириальных коэффициентов почти не изучены. Лишь в работе [5] констатируются высокие значения вторых вириальных коэффициентов ПФТА в сирной кислоте для образцов с отличающимися ММ.

В связи со сказанным выше представляется актуальным изучение вторых вириальных коэффициентов ароматических полиамидов в зависимости от ММ, природы растворителя и равновесной жесткости. В настоящей работе рассмотрены результаты такого исследования.

В опытах использовали образцы четырех представителей класса ароматических полиамидов: ПБА, ПФТА, полиамидбензимидазол (ПАБИ), поли-*n*-дифениленсульфонтерефталамид (ПСА). Величины A_2 определяли из данных о светорассеянии растворов. Светорассеяние изучали с помощью ФПС-3 при вертикально поляризованном свете и $\lambda_0 = 546$ нм. Этапом служил бензол. Инкременты показателей преломления растворов определяли на дифференциальном рефрактометре. Результаты для нахождения ММ обрабатывали по Зимму с поправкой по Ланге - Гинье [6]. Из данных о светорассеянии определяли величины радиусов инерции (\bar{R}^2) $^{1/2}$ и по ним аналогично методике [7] находили сегменты Куна. Вторые вириальные коэффициенты и другие молекулярные характеристики для всех изученных систем приведены в таблице. В ней же воспроизведены некоторые литературные данные о сегментах Куна.

Молекулярные характеристики ароматических полиамидов

Полимер	Растворитель	[η], дл/г	$\frac{1}{M_p}$	$(\bar{R}^2)^{1/2},$ Å	Сегмент Куна, Å	$A_2 \cdot 10^3,$ см 3 моль/ Г 2	v_2^*	χ_1
ПБА	Серная кислота	0,6	6	160	500±100	4,9	0,620	-
	То же	0,9	12	210	500±100	15	0,620	-1,5
	"	2,1	19	260	500±100	12	0,620	-1,2
	"	-	37	-	-	~20-30 **	0,620	-
	"	-	-	-	800[7]	-	-	-
	ДМАА+3% LiCl	4,6	36	370	400±100 390[8]	3,2	0,645	-0,2
ПФТА	Серная кислота	6,3	37	300	300±50	6,3	0,607	-0,4
	То же	8,2	39	340	300±50	7,6	0,607	-0,6
	"	10,0	58	-	300±50	13,4	0,607	-1,4
	"	-	-	-	400[7]	-	-	-
ПАБИ	Серная кислота	3,2	35	320	250±50	5,2	0,600	-0,3
	То же	4,0	41	280	250±50	6,0	0,600	-0,4
	"	4,4	48	300	250±50	7,4	0,600	-0,6
	"	5,1	47	330	250±50	8,2	0,600	-0,8
	"	5,9	60	380	250±50	5,0	0,600	-0,3
	ДМАА	5,5	38	250	200±50	3,5	0,665	-0,2
ПСА	Серная кислота	2,1	172	270	-	2,4	0,600	0,2
	То же	-	115	-	-	2,9 **	-	-
	"	-	37	-	-	5,2 **	-	-
	ДМАА	1,6	115	310	70[10]	1,4	0,650	0,14

* Удельный парциальный объем полимера в растворе.

** Рассчитанные значения.

В таблице прежде всего обращают на себя внимание высокие величины A_2 для всех представленных полимеров: они на порядок выше по сравнению с гибкоцепными полимерами. Это может быть обусловлено одновременным действием по меньшей мере двух факторов: высокой равновесной жесткостью, выражющейся величинами сегмента Куна в несколь-

ко сотен ангстрем, и, по-видимому, достаточно большим сродством к растворителям, на что указывают факты образования кристаллосольватов большинством исследованных систем (ПБА·*n*H₂SO₄, ПФТА·*n*H₂SO₄, ПСА·*n*DMAA [11]).

Прослеживая за величиной A_2 при изменении ММ исследуемых полимеров, можно заметить явно отличающиеся три вида зависимостей. В случае ПСА аналогично производным целлюлозы значение A_2 обратно пропорционально $M^{0.5}$. Для ПАБИ при увеличении ММ второй вириальный коэффициент вначале возрастает, а затем намечается тенденция к его снижению. Вторые вириальные коэффициенты в случае ПФТА в изученном интервале ММ возрастают. Подобный характер изменения A_2 при изменении значений M для ПФТА наблюдал Арчен [5]. Аналогичная зависимость может иметь место, очевидно, и для ПБА, близкого по строению и многим свойствам к ПФТА, но обладающего несколько большей равновесной жесткостью.

Сопоставляя описанные виды зависимости A_2 от M непосредственно с равновесной жесткостью ароматических полиамидов, можно отметить определенную взаимосвязь между ними. Для наименее жесткоцепного ПСА (сегмент Куна порядка 70 Å) остается в силе зависимость, известная для полужесткоцепных полимеров и упоминавшаяся выше: $A_2 \sim 1/M^{0.5}$. В случае полимеров с наиболее высокой жесткостью (ПБА и ПФТА) при значении M до $(30-60) \cdot 10^3$ наблюдается практически линейный рост A_2 с увеличением M . Промежуточное положение занимает ПАБИ: для него, по-видимому, могут быть справедливыми и первый и второй отмеченные виды зависимости.

Исходя из указанных видов зависимости, в случае ПСА и ПБА найдены расчетным путем значения A_2 для заданных ($37 \cdot 10^3$ и $115 \cdot 10^3$ для ПСА, $37 \cdot 10^3$ для ПБА) ММ. Полученные таким способом величины A_2 , обозначены в таблице звездочками и, как видно, имеют разумные значения.

Используя рассчитанные и экспериментальные величины A_2 , можно попытаться проследить за изменением A_2 в ряду ПСА — ПАБИ — ПФТА — ПБА при близких ММ ($37 \cdot 10^3$ — $40 \cdot 10^3$) и при неизменной природе растворителя, в частности в серной кислоте. В указанном ряду величина A_2 возрастает. Другими словами, чем большей термодинамической жесткостью обладает полимер, тем большую величину имеет второй вириальный коэффициент в серной кислоте. Это положение соответствует существующим общим представлениям о соотношении между жесткостью и вторым вириальным коэффициентом, согласно которым жесткость должна вносить определенный вклад в величину второго вириального коэффициента.

Приведенные в таблице данные позволяют также сравнить A_2 для одного и того же полимера (ММ одинакова) при изменении природы растворителя. Вторые вириальные коэффициенты ПСА, ПАБИ и ПБА, как видно из таблицы, в сернокислотных растворах значительно выше, чем в аprotонных растворителях (DMAA и DMAA+LiCl). Этот факт хорошо согласуется с представлениями о том, что сродство ароматических полиамидов к серной кислоте обеспечивается взаимодействиями, приближающими по сути к химическим и аналогичным случаям солеобразования. В аprotонном растворителе для такого взаимодействия, очевидно, не имеется предпосылок, и сродство полиамидов к нему снижается по сравнению с серной кислотой. Введение в аprotонный растворитель хлорида лития обусловливает, по-видимому, преимущественно сильное взаимодействие полимера с хлоридом лития. Это должно бы приводить к величинам A_2 , сопоставимым с аналогичными значениями в сернокислотных растворах. Однако определить взаимодействие непосредственно между полимером и хлоридом лития и выразить его через A_2 пока не представляется возможным. Находя же A_2 для бинарной смеси (DMAA+LiCl), нельзя, вероятно, «раскрыть» всю картину. Поэтому не исключено, что значение $A_2=3,2$.

$\cdot 10^{-3}$ см³·моль/г² характеризует в основном взаимодействие комплекса, состоящего из ПБА·nLiCl, с ДМАА.

Вторые вириальные коэффициенты использованы также для нахождения величин термодинамического параметра Флори — Хаггинса χ_1^1 . Величины χ_1 , имеющие отрицательные значения для ПБА, ПФТА и ПАБИ, а также значения существенно ниже 0,5 для ПСА, указывают на сильные взаимодействия ароматических полиамидов с растворителями. Здесь уместно отметить, что с точки зрения особенностей вторых вириальных коэффициентов (высокие величины) и параметра Флори — Хаггинса (отрицательные значения) ароматические полиамиды имеют сходство с поли-арилатами [1, 2, 12].

Вся совокупность приведенных результатов показывает, что сравнительное изучение вторых вириальных коэффициентов основных представителей класса ароматических полиамидов дает новые и достаточно интересные сведения об особенностях молекулярных свойств этих полимеров в растворах.

Авторы выражают большую благодарность А. В. Волохиной, А. В. Токареву и А. М. Щетинину за предоставление исходных образцов полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Колмакова Л. К., Вшивков С. А., Кремлякова Е. В., Выгодский Я. С., Салазкин С. Н., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 738.
2. Гладкова Е. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981. 134 с.
3. Isihara A., Koyama R. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, № 4, p. 712.
4. Münster A. J. Polymer Sci., 1952, v. 8, № 7, p. 633.
5. Arpin M., Strazielle C. Polymer, 1977, v. 18, № 6, p. 591.
6. Lange H. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1970, B. 240, S. 747; 1972, B. 250, № 7, S. 775.
7. Arpin M., Strazielle C. Makromolek. Chem., 1976, v. 177, № 2, p. 581.
8. Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Иовлева М. М., Антипова Р. В., Калмыкова В. Д., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 2, с. 111.
9. Окатова О. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1981. 19 с.
10. Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Щетинин А. М., Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 750.
11. Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 24, № 2, с. 233.
12. Колмакова Л. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: Уральск. гос. ун-т, 1979. 160 с.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
18.VIII.1981

УДК 541.64 : 547.458.82

СОРБЦИЯ ГАЗООБРАЗНОГО АММИАКА АЦЕТАТАМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ СТЕПЕНЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ

Кособуцкая А. А., Наймарк Н. И., Тараканов О. Г.

Большой интерес представляет прямое ацилирование целлюлозы в гомогенных условиях, которое позволяет получить, во-первых, частично замещенные эфиры целлюлозы с равномерным распределением заместителей без прохождения стадии триэфира и, во-вторых, частично замещенные эфиры целлюлозы с ранее недостижимым распределением заместителей

¹ $A_2 = \frac{\bar{v}_2^2}{\bar{v}_1} (0,5 - \chi)$, где \bar{v}_2 , \bar{v}_1 — парциальные удельные объемы соответственно

полимера и растворителя [1].