

цепями основной цепи макромолекулы и взаимодействием между поливинилспиртовыми и полиамидными фрагментами цепей за счет образования водородных связей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 1, 2.
2. Баттерд Г., Трэгер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л.: Химия, 1970.
3. Malek J., Zelena E. Collect. Czechosl. Chem. Comms., 1976, v. 41, № 2, p. 395.
4. Зильберман Е. Н., Хитрин С. В., Спасская Р. И., Афоньшин Г. Н. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол., 1980, т. 23, № 3, с. 344.
5. Мизеровский Л. Н., Пайкачев Ю. С., Крюкова В. М. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол., 1972, т. 15, № 7, с. 1034.
6. Зильберман Е. Н., Спасская Р. И., Радина И. А., Коновалов А. К. Кинетика и катализа, 1976, т. 16, № 4, с. 1078.

Дзержинский филиал  
Горьковского политехнического  
института им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
7.VI.1982

УДК 541(64+24):539.199

### ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА КОНФОРМАЦИОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОВ

*Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Продзорова Г. Е.*

Для растворов основных представителей класса ароматических полiamидов, в том числе поли-*m*-фениленизофталамида, поли-*n*-бензамида, поли-*n*-фенилентерефталамида и др., была отмечена экстремальная зависимость характеристической вязкости от концентрации серной кислоты [1–3]. Эта зависимость выражается кривой с максимумом при концентрации серной кислоты ~100 %. В качестве примера можно привести данные для раствора поли-*n*-фенилентерефлатамида (ПФТА) в серной кислоте (рис. 1). Это явление связано с изменением конформации макромолекул при изменении свойств растворителя. Высота максимума, как показали эксперименты [3], зависит от равновесной жесткости полимера. Чем выше равновесная жесткость макромолекул полимера, тем меньше высота максимума, т. е.  $\Delta[\eta] = [\eta]_{\text{макс}} - [\eta]_v$ , где  $[\eta]_{\text{макс}}$  — характеристическая вязкость в максимуме,  $[\eta]_v$  — наименьшая характеристическая вязкость в ряду концентраций серной кислоты ниже 100 %.

На изменение  $[\eta]$ , как упоминается в работе [3], оказывает влияние и ММ полимера. Однако подробных данных об этом нет. Можно предполагать, что по мере приближения ММ к тому пределу, который отвечает ММ статистического сегмента  $M_c$ , макромолекулы приобретают предельно вытянутую конформацию, что должно привести к исчезновению максимума на кривой  $[\eta]$  — концентрация серной кислоты. Если экстраполировать кривую высота максимума — характеристическая вязкость (наименьшая) к нулевому значению  $\Delta[\eta]$ , можно получить значение  $[\eta]_v$ , которое отвечает практически достижению значения равновесной жесткости полимера. Тогда, пользуясь уравнением Марка — Куна — Хаувинка  $[\eta] = KM^a$ , можно оценить значение  $M_c$  для исследуемого полимера.

На основании высказанных соображений представляет интерес провести непосредственно исследование для двух типичных представителей жесткоцепных ароматических полiamидов — ПФТА и полiamидбензимида-зола (ПАБИ). Результатам такого исследования посвящена настоящая работа.

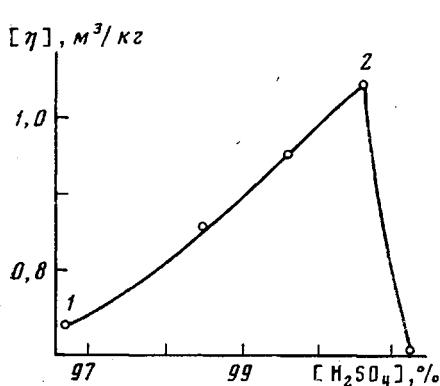


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости ПФТА от концентрации серной кислоты:  
1 –  $[\eta]_n$ , 2 –  $[\eta]_{\max}$

Рис. 2. Изменение характеристической вязкости  $\Delta[\eta]=[\eta]_{\max}-[\eta]_n$  в зависимости от  $[\eta]_n$  для ПФТА в 96,7%-ной серной кислоте по данным работ [2] (1) и [3] (2); 3 – данные настоящей работы

Рис. 3. Зависимость изменения характеристической вязкости от наименьшей  $[\eta]_n$  для ПАБИ в 96,5%-ной серной кислоте

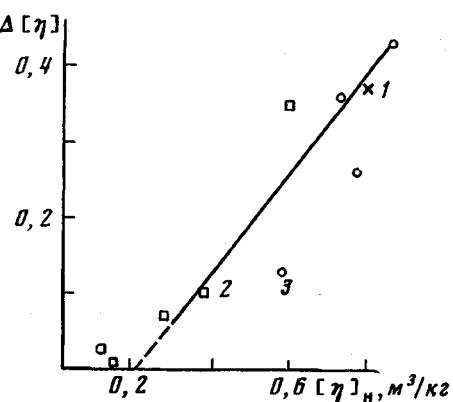


Рис. 2

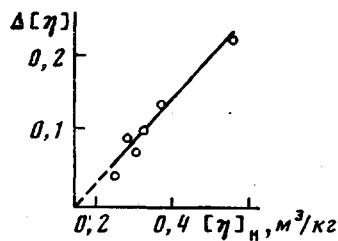


Рис. 3

Исследовали образцы ПФТА с  $[\eta]_n=0,58; 0,73; 0,77; 0,87 \text{ м}^3/\text{кг}$  в 96,7%-ной серной кислоте и ПАБИ с  $[\eta]_n=0,25; 0,28; 0,30; 0,32; 0,37; 0,55$  в 96,5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Характеристическую вязкость определяли по обычной методике в вискозиметре Уббелоде.

Для всех образцов  $[\eta]$  изменяется с концентрацией серной кислоты по кривым с максимумом при концентрации серной кислоты 100,2–100,5%. Величина  $\Delta[\eta]$  отчетливо изменяется с изменением  $[\eta]_n$ . Конкретные данные приведены на рис. 2 и 3. На рис. 2 воспроизведены также результаты из работ [2] и [3]. Как видно из рис. 2 и 3, зависимости между  $\Delta[\eta]$  и  $[\eta]_n$  практически линейны в исследованных интервалах  $[\eta]$  и их можно экстраполировать к  $\Delta[\eta]=0$ . Из данных экстраполяции получается, что изменение конформационных свойств с концентрацией серной кислоты должно становиться незаметным при  $[\eta]_n=0,2$  для ПФТА и  $[\eta]_n=0,14 \text{ м}^3/\text{кг}$  для ПАБИ. Эти значения характеристических вязкостей соответствуют для ПФТА  $M_c=10\,800^1$  и для ПАБИ  $15\,000^2$ .

Принимая во внимание, что значения молекулярных масс ПФТА и ПАБИ могут быть кажущимися из-за присоединения серной кислоты [6], следует рассматривать полученные  $M_c$  так же, как кажущиеся. Для нахождения истинных значений  $M_c$  или  $n_c=M_c/M_0$  ( $n_c$  – степень полимеризации статистического сегмента,  $M_0$  – молекулярная масса звена), необходимо учесть присоединенную серную кислоту. Согласно работе [6], серная кислота присоединяется в количестве 1 молекулы на звено ПФТА и 3 молекул на звено ПАБИ. В соответствии с этим для ПФТА  $n_c=10\,800:336=32$ , а для ПАБИ  $n_c=15\,000:644=23$ .

Располагая значениями о  $n_c$  и сведениями о длине проекции звена на ось макромолекулы  $\lambda$ , можно выразить термодинамическую жесткость непосредственно длиной фрагмента макромолекулы  $L=n_c \cdot \lambda$ . Для ПФТА при

<sup>1</sup> Расчет по уравнению из работы [4].

<sup>2</sup> Расчет по уравнению из работы [5].

$n_c=32$  и  $\lambda=12,8 \text{ \AA}$  получается  $L=410 \text{ \AA}$ . Для ПАБИ при  $n_c=23$  и  $\lambda=18 \text{ \AA}$  величина  $L=415 \text{ \AA}$ .

Полученное значение  $L_{\text{ПФТА}}$  вполне удовлетворительно согласуется с имеющимися в литературе значениями сегмента Куна 300–400  $\text{\AA}$  [4]. Значение  $L_{\text{ПАВИ}}$  существенно отличается от значения сегмента Куна, равного  $250 \pm 50 \text{ \AA}$ , найденного без учета присоединенной серной кислоты [7, 8]. В то же время значение  $L_{\text{ПАВИ}}$  является очень близким к значению сегмента Куна (400  $\text{\AA}$ ), полученному с учетом присоединенной серной кислоты [9].

Совокупность приведенных данных позволяет считать, что, определяя  $[\eta]$  ароматических полиамидов в серной кислоте различной концентрации и находя  $[\eta]_0$ , при котором  $\Delta[\eta]=0$ , можно получать оценочные данные о жесткости системы полимер – растворитель. Следует также подчеркнуть, что рассмотрение в целом влияния ММ на конформационное изменение размеров макромолекул в сернокислотных растворах ПФТА и ПАБИ позволяет пополнить представления относительно особенностей свойств ароматических полиамидов в растворах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова Т. С., Ефимова С. Г., Волохина А. В., Папков С. П., Кудрявцев Г. И. Хим. волокна, 1974, № 1, с. 26.
2. Baird D. G., Smith J. K. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 1, p. 61.
3. Лавренко П. Н., Окатова О. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 206.
4. Arpin M., Strazielle C. C. r. Acad. Sci., 1975, v. 280, № 21, p. 1293.
5. Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Смирнова В. Н., Иовлева М. М., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 48.
6. Прозорова Г. Е., Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Токарев А. В., Авророва Л. В., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 134.
7. Окатова О. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Л.: ЛГУ, 1981, с. 19.
8. Иовлева М. М., Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 1, с. 15.
9. Смирнова В. Н., Прозорова Г. Е., Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 7, с. 527.

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
25.VI.1982

УДК 541.64:539.199

#### НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИ-4-ФЕНИЛ-1-БУТЕНА

Антипова А. М., Мардыкин В. П., Свирид З. В.

В литературе отсутствуют сведения о размерах макромолекулярных клубков изотактического поли-4-фенил-1-бутена (ИПФБ), позволяющие оценить его термодинамическую гибкость.

Общеизвестны трудности изучения каких-либо свойств стереорегуляльных полимеров в растворах при  $\theta$ -условиях. Они связаны в первую очередь с худшей растворимостью таких полимеров по сравнению с атактическими аналогами и часто практической невозможностью подбора  $\theta$ -рассвирителя [1]. В последнее время широкое распространение получили методы оценки невозмущенных размеров ( $\bar{h}_0^2$ ) $^{1/2}$  макромолекулярных клубков, основанные на измерении характеристической вязкости узких фракций полимера с известной ММ в хороших растворителях и с экстраполяцией значений  $[\eta]$  к  $M \rightarrow 0$ , когда объемные эффекты исчезают. По данным