

$n_c=32$ 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 \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 \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 θ -условиях. Они связаны в первую очередь с худшей растворимостью таких полимеров по сравнению с атактическими аналогами и часто практической невозможностью подбора θ -рассврятеля [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

работы [2], из ряда предложенных для этой цели уравнений наиболее близкие к экспериментальным значениям $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ дает уравнение Штокмайера — Фиксмана

$$[\eta]/M^{1/2} = K_0 + 0,51\Phi_0 BM^{1/2},$$

где M — ММ фракций полимера; K_0 — коэффициент, входящий в известное уравнение [2]

$$K_0 = \Phi_0 (\bar{h}_0^2)^{1/2},$$

где Φ_0 — параметр Флори, равный в θ -условиях $2,84 \cdot 10^{21}$ моль $^{-1}$ [3]; B — параметр, характеризующий дальние взаимодействия в макромолекуле. Адекватность этого метода для ряда полимеров отмечают также авторы работ [4, 5].

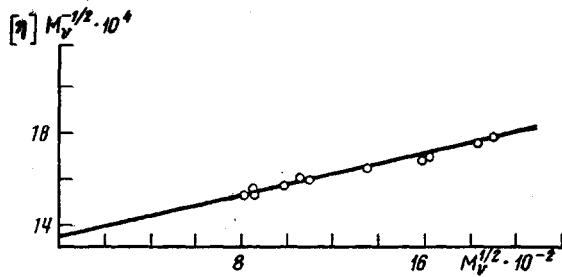


График зависимости $[\eta]/M_v^{1/2} = f(M_v^{1/2})$ для раствора ИПФБ в бензоле при 25°

С учетом сказанного в настоящей работе метод Штокмайера — Фиксмана использован для оценки молекулярных параметров ИПФБ.

Полимер синтезировали по методике [6] на катализитической системе $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ в смеси толуола и n -гептана. Переосажденный полимер экстрагировали последовательно ацетоном и эфиром. Оставшаяся часть, нерастворимая в указанных растворителях, но растворимая в бензоле, является изотактическим полимером [7]. Средняя ММ, определенная вискозиметрически (бензол, 50°) [7], равна $2,0 \cdot 10^6$. Фракционирование по ММ проводили методом дробного осаждения при 30°, используя в качестве растворителя бензол, а в качестве осадителя — бензол — n -гексан (3 : 7, 2 : 8, 1 : 9), n -гексан и n -гексан — метанол (24 : 1), осадительная способность которых возрастает в этом ряду. Растворители очищали известными методами [8].

Для выделенных фракций ИПФБ были определены значения $[\eta]$ в неидеальных условиях (бензол, 25°) и M_v , вискозиметрическим методом. С помощью этих данных была построена зависимость $[\eta]/M_v^{1/2} = f(M_v^{1/2})$. При экстраполяции M_v к нулю определена величина K_0 , равная $13,5 \cdot 10^{-4}$ (рисунок). Относительные невозмущенные размеры макромолекулярного клубка, характеризующие равновесную гибкость полимера, могут быть рассчитаны по уравнению

$$(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} = (K_0/\Phi_0)^{1/2}$$

В нашем случае эта величина составляет $0,780 \cdot 10^{-8}$ см/г-моль $^{1/2}$, а отношение среднеквадратичного расстояния между концами цепи к корню квадратному из степени полимеризации равно $8,96 \cdot 10^{-8}$ см. По данным, приведенным в работе [9], в ряду атактических полиолефинов указанный параметр закономерно возрастает с увеличением размера заместителя и составляет для полибутена-1 $5,79 \cdot 10^{-8}$, для ПС — $6,90 \cdot 10^{-8}$ (прямые измерения в θ -условиях), для полигексена-1 — $7,2 \cdot 10^{-8}$ (в неидеальных ус-

ловиях, экстраполяция по уравнению Штокмайера — Фиксмана)¹. Относительно высокое значение соответствующего параметра у ИПФБ обусловлено, по-видимому, затрудненным вращением звеньев из-за наличия объемного заместителя и, как следствие, большей вытянутостью макромолекул. Значительный вклад в увеличение невозмущенных размеров ИПФБ вносит также стереорегулярная микроструктура. Молекулярные параметры изотактических цепей могут превышать размеры атактических аналогов на 15–20% [1], что связано, в частности, с сохранением спирализации изотактических макромолекул в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 147, 245.
2. Cowie J. Polymer, 1966, v. 7, № 10, p. 487.
3. Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е. Ж. техн. физики, 1959, т. 29, № 9, с. 1117.
4. Шаговская Л. И., Титова Н. П., Краева Л. В. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 620.
5. Эскин В. Е., Магарик С. Я., Григорьев А. И., Некрасова Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1037.
6. Мардыкин В. П., Антипова А. М. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977, вып. 6, с. 86.
7. Топчиеv A. B., Черный Г. И., Андронов В. Н. Докл. АН СССР, 1962, т. 146, № 4, с. 833.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, т. 271, 272, 285, 286.
9. Lin F. C., Stivala S. S., Biesenberger J. A. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 11, p. 3465.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
27.VII.1982

УДК 541.64:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТА В РАСТВОРАХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ РЕОЛОГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Коган Е. Г., Волохина А. В., Платонов В. А.,
Куличихин В. Г., Папков С. П.**

Проведенные ранее исследования растворов жесткоцепных полимеров, таких как поли-*n*-бензамид (ПБА) и поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА) в серной кислоте [1–3], выявили возможность образования этими полимерами с растворителем при определенных температурах и концентрациях аддитивных соединений — кристаллосольватов, выделяемых в виде твердой фазы. Возникновение их обусловлено наличием достаточно прочных энергетических связей между амидными группами полимера и молекулами H₂SO₄. Так как фазовые превращения протекают во времени, то при быстром охлаждении растворов до температур, лежащих под кривой ликвидуса, возможно в течение некоторого времени существование их в переохлажденном состоянии.

В данной работе изучали кинетику формирования твердой фазы кристаллосольвата в переохлажденных растворах сополимера на основе

¹ В цитированной работе ошибочно указано 10⁻¹⁰ вместо 10⁻⁸.