

костных свойств, связанных с влиянием межмолекулярных взаимодействий уретансодержащих фрагментов, входящих в состав макромолекул.

Зависимость вязкости η от M_w может быть представлена в двойных логарифмических координатах прямой (рис. 3). Тангенс ее угла наклона равен 1,5 при 50° и 2,1 при 80° , что является, очевидно, следствием влияния межмолекулярных взаимодействий, среди которых важную роль играют водородные связи с участием уретановых групп. Зависимость угла наклона от температуры, по-видимому, объясняется тем, что доля концевых уретановых групп в олигомерах с низкой среднечисленной ММ полимерной части относительно больше, чем в олигомерах с высокой ММ (таблица). В то же время межмолекулярные взаимодействия с участием концевых уретансодержащих фрагментов в ОДУЭ эффективнее влияют на вязкость олигоэпоксида, чем взаимодействия с участием внутренних уретановых групп [5].

Учитывая сказанное выше, зависимость угла наклона прямой на рис. 2 от температуры является следствием известного факта увеличения энергии активации вязкого течения при усилении межмолекулярного взаимодействия в полимерных системах.

Формальным следствием описанной особенности изученных олигомеров является то, что максимум на зависимости их вязкости от дозировки глицерола на первой стадии синтеза при 80° выражен относительно сильнее, чем при 50° (рис. 2, в).

После хранения образцов ОДУЭ, полученных в области максимума ММ наблюдается возрастание их вязкости, связанное с кристаллизацией ДГУ (рис. 2, б, кривая 3) [6].

Из результатов работы следует, что свойства реакционноспособных олигомеров в ряде случаев могут зависеть от порядка ввода исходных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Г. Н., Рапопорт Л. Я., Файнштейн Б. И., Бляхман Е. М., Коган Ф. С. А. с. 283569 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1970, № 31, с. 109.
2. Петров Г. Н., Лисочкин Г. Ф., Шмагин В. П., Шибанова О. М. А. с. 224060 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1968, № 25, с. 79.
3. Романов А. И., Валуев В. И., Евреинов В. В., Шляхтер Р. А., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1364.
4. Шляхтер Р. А., Валуев В. И. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, вып. 21, с. 22.
5. Романовский Г. К., Валуев В. И., Гордеева С. Б., Шляхтер Р. А. Каучук и резина, 1981, № 2, с. 12.
6. Романовский Г. К., Синайский А. Г., Грасинская С. Б. В кн.: исследования в области физики и химии каучуков и резин. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1974, № 4, с. 124.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
17.X.1983

УДК 541(64+24) : 532.77

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТ — РАСТВОР

*Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Прозорова Г. Е.,
Окромчедлидзе Н. П., Куюнцев М. Ф., Папков С. П.*

Область исследования полимерных кристаллосольватов сравнительно мало изучена, хотя в самые последние годы заметно возросло число работ в этом направлении. Интерес к этой области в значительной мере обусловлен тем, что для целого ряда перспективных волокнообразующих полиме-

ров обнаружены факты образования кристаллосольватов непосредственно в растворах, предназначенных для формования волокон. Изучение таких растворов в различных аспектах, и в первую очередь касающихся интересов практики, приобретает большую актуальность.

В связи с этим представляется полезным специальное исследование влияния ММ полимеров на температуры превращения кристаллосольват — раствор, т. е. на температуры плавления $T_{\text{пл}}$ кристаллосольватов или систем, их содержащих. Настоящая статья посвящена результатам такого исследования.

Согласно существующим представлениям, $T_{\text{пл}}$ кристаллизующихся полимеров практически не зависит от значений ММ, если они превышают $(10-15) \cdot 10^3$ [1]. В соответствии с этим можно предполагать, что картина будет аналогичной и для полимерных кристаллосольватов. Однако при исследовании кристаллосольватов ПФТА¹· $n\text{H}_2\text{SO}_4$, было установлено, что при изменении ММ от $24 \cdot 10^3$ до $45 \cdot 10^3$ температура плавления затвердевающих (вследствие возникновения кристаллосольватов) 18%-ных растворов изменяется от 60 до 80° [2]. Учитывая выявленную зависимость, представлялось целесообразным проследить взаимосвязь между ММ и температурами превращения кристаллосольват — раствор и для других образующих кристаллосольваты полимерных систем.

Исследовали растворы поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД) в серной кислоте и полiamидбензимидазола (ПАБИ) в N-метилпирролидоне (МП). В этих системах ранее было обнаружено и доказано образование кристаллосольватов [3, 4]. Использовали образцы ПОД и ПАБИ, различающиеся характеристическими вязкостями и ММ (таблица).

Молекулярные массы образцов ПОД и ПАБИ

Полимер	$[\eta]$, дл/г	ММ *	Полимер	$[\eta]$, дл/г	ММ **
ПОД	0,6	6 900	ПАБИ	3,6	37 800
	1,1	13 400		3,9	40 500
	2,3	34 800		4,6	46 500
	3,2	52 000		5,5	53 000
	3,8	64 000			
	4,2	72 000			

* Рассчитано по уравнению $[\eta] = 4,116 \cdot 10^{-2} M^{0,825}$ [5].

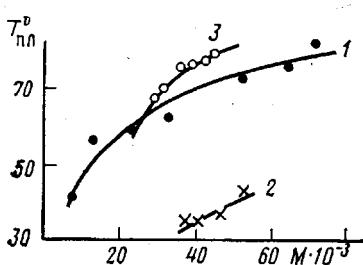
** Рассчитано по уравнению $[\eta] = 1,16 \cdot 10^{-5} M^{1,2}$ [6].

Образцы ПОД изучали в виде 15,5%-ных растворов в 99%-ной серной кислоте. Эти растворы при обычной комнатной температуре затвердеваются, а при нагревании снова превращаются в раствор. Образцы ПАБИ представляли собой 20%-ные растворы в МП. Эти растворы при изменении температуры ведут себя аналогично растворам ПОД, т. е. обратимо затвердевают и плавятся.

Затвердевание растворов ПОД и ПАБИ, как и упомянутых выше растворов ПФТА, связано с образованием в них кристаллосольватов, способных плавиться при повышенных температурах. $T_{\text{пл}}$ затвердевших растворов определяли по изменению мутности системы при нагревании методом спектра мутности [7]. Полученные результаты представлены на рисунке. Здесь же воспроизведены данные для растворов ПФТА из работы [2].

Из рисунка видно, что температура плавления 15,5%-ных затвердевших растворов ПОД изменяется от 45 до 80° при возрастании ММ от 6900

¹ ПФТА — поли-*n*-фенилентерефталамид.



Зависимость температуры превращения кристаллосольватов – раствор от ММ в системах ПОД – серная кислота (1), ПАБИ – МП (2) и ПФТА – серная кислота (3)

контурая длина макромолекул в сотни раз превышает значения сегмента Куна, т. е. где практически полностью исчезает корреляция положения между звеньями, расположеннымными далеко друг от друга. Это отвечает значениям $M > 10000 - 15000$, которые и упоминались выше.

Иное положение наблюдается для жесткоцепных полимеров. Сегмент Куна для исследованных в настоящей работе полимеров превышает 200 Å. При их ММ ниже $70 \cdot 10^3$ это означает, что на длину макромолекулы приходится максимально лишь около двух десятков сегментов Куна. Вследствие этого должна наблюдаться корреляция между взаимным положением крайних звеньев, и соответственно $T_{\text{пл}}$ все еще будет зависеть от ММ. При дальнейшем повышении молекулярной массы $T_{\text{пл}}$ будет постепенно приближаться к постоянному максимальному значению.

Некоторый вклад в зависимость $T_{\text{пл}}$ от ММ вносит и влияние концевых групп, количество которых для ароматических гетероциклических полимеров с большой ММ элементарного звена оказывает существенное влияние при переходе к невысоким степеням полимеризации.

Наконец, не исключено также и то дополнительное обстоятельство, что для жесткоцепных полимеров, не подвергшихся после кристаллизации медленному отжигу, проявляется и дефектность кристаллитов, возрастающая с ММ и вызывающая понижение $T_{\text{пл}}$.

Рассмотренная зависимость $T_{\text{пл}}$ кристаллосольватов жесткоцепных полимеров от ММ, очевидно, может быть распространена и на плавление чистых полимеров этого класса. Однако экспериментально проверить это обстоятельство нельзя, поскольку значения $T_{\text{пл}}$ жесткоцепных полимеров, не содержащих растворитель, лежат значительно выше температур их интенсивного термического распада.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров. М.–Л.: Химия, 1966, с. 336.
2. Андреева И. Н., Ханин З. С., Романко О. И., Калашник А. Т., Иовлева М. М., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 89.
3. Иовлева М. М., Платонов В. А., Окромчедидзе Н. П., Милькова Л. П., Пожалкин Н. С., Иванова Н. А., Бандурян С. И., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 358.
4. Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Платонов В. А., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Милькова Л. П., Авророва Л. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 832.
5. Цветков В. Н., Новаковский В. В., Михайлова Н. А., Волохина А. В., Раскина А. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 133.
6. 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.
7. Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1867.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
17.X.1983