

Однако в зависимости от степени кватернизации глубина электростатического или гидрофобного связывания аниона ПАВ макроионом проявляется в различной степени. Как следует из данных, приведенных на рис. 2, с увеличением β количество анионов ПАВ, приходящееся на одну кватернизованную группу ($n=[\text{ПАВ}]:[\text{КПЭ}]$), в области электростатического связывания изменяется, согласно K_d полисолей. Так, для полисолей со степенью кватернизации 35, 49 и 74% величина $[\text{ПАВ}]:[\text{КПЭ}]$ составляет 0,4; 0,5 и 0,3 соответственно.

Однако общее количество анионов ПАВ, связанное с макроионом полисоли, судя по сдвигу ККМ (рис. 3), растет с уменьшением β что, по-видимому, объясняется увеличением гидрофобных участков полимерной цепи. Соотношение $[\text{ПАВ}]:[\text{КПЭ}]$, отвечающее точке перехода в мицеллярную область, для полисолей с $\beta=35, 49$ и 74% отвечает следующим значениям: 6,0; 4,4 и 3,4.

Таким образом, характер и глубина взаимодействия в системе КПЭ – ПАВ существенно зависят от степени кватернизации ПВП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нейман Р. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж. Изд-во Воронеж. ун-та, 1980, с. 236.
2. Работнов В. В., Тихомиров Т. С., Кормер В. А. В кн.: Синтетические и искусственные латексы. Получение и модификация. М., 1982, с. 188.
3. Александровская С. А., Третьякова А. Я., Барабанов В. П. Высокомолек. соед. Б., 1984, т. 26, № 4, с. 280.
4. Бектуров Г. А., Легкунец Р. Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука, 1983, с. 208.
5. Барановский В. Ю., Жданова Н. Н., Паписов И. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б., 1980, т. 22, № 11, с. 854.
6. Касацкин В. А. В кн.: Интерполимерные комплексы. М.: Изд-во МГУ, 1984, с. 160.
7. Jones J. S., Rumsby M. G. Biochem. J., 1978, v. 169, № 2, p. 281.
8. Фельдштейн М. М., Зезин А. Б. Молек. биол., 1974, т. 8, № 1, с. 142.
9. Эфендиев А. А., Аманов Э. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б., 1984, т. 26, с. 490.
10. Зезин А. Б., Луценко В. В., Рогачева В. Б., Алексина О. А., Калужная Р. И., Кабанов В. А., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А., 1972, т. 14, № 4, с. 772.
11. Fuoss P. M., Strauss U. P. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, № 2, p. 246.
12. Boyes A. G., Strauss U. P. J. Polymer Sci., 1956, v. 22, № 102, p. 463.
13. Кабанов В. А., Алиев К. В., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А., 1968, т. 10, № 7, с. 1618.
14. Поверхностно-активные вещества/Под ред. Абрамзона А. А., Гаевого Г. М. Л.: Химия, 1979, с. 876.
15. Третьякова А. Я. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казан. химико-технол. ин-т, 1974, с. 132.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
22.IX.1984

УДК 541.64:539.2:546.226

О СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНОКСАДИАЗОЛЬНОМ ВОЛОКНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

*Попик Н. И., Никитина О. А., Шаблыгин М. В.,
Ефимова С. Г., Семенова А. С. Пожалкин Н. С.*

Известно, что после обработки свежесформованного поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазольного (ПФОД) волокна серной кислотой значительно улучшаются его физико-механические показатели. Представляло интерес выяснить, за счет каких изменений в структуре ПФОД достигается наблюдаемое улучшение свойств этого полимера.

Объектами исследования служили волокна из ПФОД, условия получения которых описаны в работах [1, 2]. Исследовали образцы свежесформованных волокон, обработанные 75%-ным раствором серной кислоты в течение 1, 2 и 3 мин. Для сравнения использовали образцы термообработанных при 430° волокон из ПФОД и сополимера, содержащего в цепи 30% мета-звеньев, а также сформованного в органическую ванну (DMAA – H_2O) ПФОД (ПФОД-о).

Структурные особенности указанных образцов изучали методом рентгеновской дифракции под большими углами. Рентгенограммы снимали на установке УРС-60 на медном излучении, фильтрованном никелем, на плоскую пленку. Дифрактометрические измерения проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение со спиритуальным счетчиком). Результаты рентгеноdifракционных экспериментов представлены на рис. 1 и 2.

Известно, что для волокон из ПФОД характерна несовершенная структура [3, 4]. Рентгенограмма свежесформованного волокна (рис. 1, a) имеет вид аморфной текстуры. Экваториальные рефлексы при $2\theta=14$ и 26°

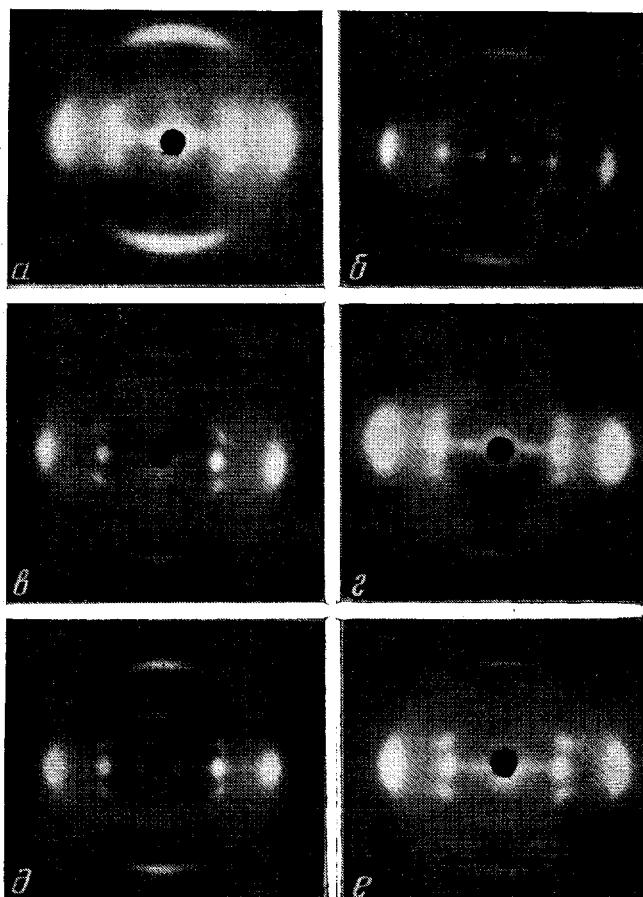


Рис. 1. Рентгенограммы волокон, полученных в различных условиях. *a* – свежесформованное волокно; *b*, *c* – волокно, обработанное H_2SO_4 в течение 1 и 3 мин соответственно; *d* – сополимер, содержащий 30% мета-звеньев; *e* – термообработанный ПФОД; *e* – ПФОД-о

(рис. 2, *a*, кривая 1) характеризуют межцепной порядок в полимере, а меридиональная дифракция при $2\theta=24$ – 29° (рис. 2, *b*, кривая 1) отражает внутримолекулярную периодичность. После обработки волокна серной кислотой его рентгенограммы обнаруживают существенные изменения. Если на рентгенограмме свежесформованного волокна (рис. 1, *a*) интер-

ференции, относящиеся к кристаллической фазе, отсутствуют, то картины рассеяния от образцов, обработанных серной кислотой в течение 1 и 3 мин (рис. 1, б, в) однозначно показывают, что при комнатной температуре в волокне происходят процессы кристаллизации. Иначе говоря, под действием серной кислоты в ПФОД устанавливается дальний порядок в расположении полимерных цепей и возникает качественно новый вид структуры. Анализ этих рентгенограмм свидетельствует об образовании различных

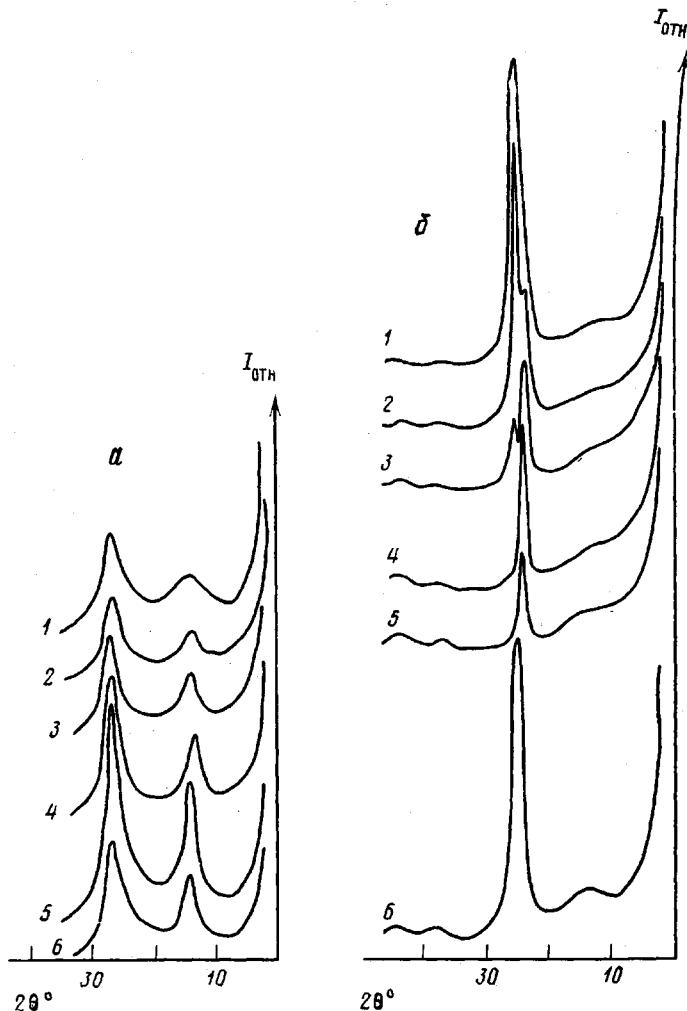


Рис. 2. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния по экватору (а) и меридиану (б). 1 – исходное свежесформованное волокно; 2–4 – волокно, обработанное H_2SO_4 в течение 1, 2 и 3 мин соответственно; 5 – сополимер, содержащий 30% мета-звеньев; 6 – термообработанный ПФОД

форм кристаллизации и переходе из одной формы в другую в зависимости от продолжительности воздействия серной кислоты на волокно.

Интересны изменения интенсивности рентгеновского рассеяния по экватору и меридиану, наблюдаемые на дифрактограммах образцов, прошедших сернокислотную обработку. Из сравнения дифрактограмм, представленных на рис. 2, а, видно, что с увеличением продолжительности воздействия серной кислоты на волокно наблюдается увеличение интенсивности экваториальных рефлексов при $2\theta=14$ и 26° и уменьшение их

радиальной полуширины, что свидетельствует о совершенствовании межцепного порядка и улучшении степени межслоевой упаковки макромолекул ПФОД в направлении, перпендикулярном оси волокна. Наряду с этим на кривых интенсивности рентгеновского рассеяния вдоль меридиана по мере увеличения продолжительности воздействия серной кислоты на ПФОД наблюдается изменение формы и положения максимума внутримолекулярной интерференции в области $2\theta=24-29^\circ$, а также падение его интенсивности. На дифрактограмме ПФОД, прошедшего обработку серной кислотой в течение 1 мин, в области $2\theta=24^\circ$ появляется заметное плечо (рис. 2, б, кривая 2), а затем происходит расщепление (рис. 2, б, кривая 3). При обработке волокна кислотой в течение 3 мин максимум при $2\theta=26^\circ$, относящийся к исходному ПФОД, полностью исчезает, и положение рефлекса при $2\theta=24^\circ$ определяет период вдоль оси *c* в кристаллической решетке. Изменения, наблюдавшиеся на дифрактометрических кривых 2, 3 и 4 (рис. 2, б), отражают образование различных кристаллических фаз и переход из одной фазы в другую в определенных условиях. Причем этот переход происходит через образование и развитие двухфазного состояния (рис. 2, б, кривые 2 и 3), в котором существуют исходная и конечная фазы.

Таким образом, исследование процесса структурообразования в ПФОД волокна на разных этапах сернокислотной обработки показало, что основной особенностью происходящей кристаллизации является совершенствование порядка в межмолекулярной упаковке. Значительное улучшение бокового порядка можно объяснить большей кинетической гибкостью цепи полимера под действием серной кислоты. Невозможность образования кристаллической структуры в исходном свежесформованном волокне (рис. 1, а) объясняется, по-видимому, реализацией весьма неблагоприятной конформации основной цепи, не допускающей трехмерного упорядочивания. Роль кислоты заключается в размораживании движения в системе и перестройке конформационного состояния макромолекул в результате разворотов фениленовых и оксидаизольных фрагментов, приводящих к исчезновению дефектов, стерически более неудобных для упаковки полимерных цепей. Определяющую роль в формировании кристаллической структуры ПФОД играет также характер включения в полимерную цепь оксидаизольных циклов [5]. В данном случае конформационные перестройки под действием серной кислоты приводят к увеличению доли цепей с *транс-транс-транс*-чредованием оксидаизольных циклов, стерически более благоприятным для их упаковки, и вследствие этого обеспечивающим уже при комнатной температуре образование кристаллической фазы в ПФОД волокне.

В настоящее время в литературе имеются сведения лишь о термической кристаллизации ПФОД и сополимера, содержащего в полимерной цепи 30% *мета*-звеньев. Сравнение картины рентгеновской дифракции от образца ПФОД, обработанного серной кислотой в течение 3 мин (рис. 1, в и рис. 2, а и б, кривые 4), с соответствующими данными для термообработанного образца из ПФОД показывает, что по сравнению с высокотемпературной сернокислотной обработкой приводит к образованию кристаллической структуры ПФОД, представляющей иную форму кристаллизации. Вместе с тем на картине рассеяния от образца четыре угловые положения рефлексов и соотношения интенсивностей меридиональных и экваториальных отражений аналогичны соответствующим данным для ПФОД-о (рис. 1, е) и термообработанного при 430° сополимера, содержащего 30% *мета*-звеньев (рис. 1, г и рис. 2, а и б, кривые 5), т. е. образцы ПФОД и ПФОД-о показывают дифракционную картину, характерную для указанного сополимера. Таким образом, для образца, обработанного серной кислотой в течение 3 мин, ПФОД-о и сополимера, содержащего 30% *мета*-звеньев, отмечается фаза с одной и той же структурой. Этот интересный факт дает основание считать, что в данном сополимере фрагменты *мета*-

фенилен-1,3,4-оксациазола не входят в кристаллическую решетку, а располагаются в аморфных областях.

В работе [4] при исследовании структуры и свойств сополимерных волокон «оксалон» различного состава авторы выдвинули гипотезу, объясняющую структурную природу появления высоких физико-механических показателей волокон из сополимера, содержащего 30% мета-звеньев. Аналогичные особенности структурной организации ПФОД волокон, прошедших сернокислотную обработку, по-видимому, определяют повышение прочности таких волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова А. С., Волохина А. В., Куличихин В. Г., Васильев В. И., Евреенкова В. Д., Верховец А. П. В кн.: II Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин: ВНИИСВ, 1977, т. 1, с. 92.
2. Калашник А. Т., Волохина А. В., Семенова А. С., Кузнецова Л. К., Папков С. П. Хим. волокна, 1978, № 1, с. 46.
3. Волохина А. В., Худошев И. Ф., Батикьян Б. А., Семенова А. С., Иванова Р. С., Толкачев Ю. А., Краснов Е. П. Хим. волокна, 1975, № 5, с. 14.
4. Утевский Л. Е., Семенова А. С., Черейский З. Ю., Кузьмин В. Н., Старк И. М., Верховец А. П., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 23, № 1, с. 56.
5. Попик Н. И., Шаблыгин М. В., Вилков Л. В., Семенова А. С., Кравченко Т. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 1, с. 38.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
24.IX.1984

УДК 541.64 : 542.943

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФИДОВ

Шевлякова Н. П., Серенкова И. А., Неделькин В. И.,
Павлоза С.-С. А., Сергеев В. А., Шляпников Ю. А.

Недавно синтезированы полиарилены с металлоксульфидными группировками в основной цепи, обладающие высокой термической устойчивостью [1, 2]. В работе [3] рассмотрено высокотемпературное окисление кадмийсодержащих полиариленсульфидов (ПАС) и показано, что их окисление начинается при $\sim 330^\circ$ и протекает без видимого катализа. В настоящей работе исследовано термоокисление свинецсодержащих ПАС следующего строения: $-\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{Pb}-\text{S}-\right]_n-$ где $\text{X}=-\text{S}-$ (П-1), $=\text{O}-$ (П-2), без мостика (П-3). Синтез полимеров и исследование их термоокислительных свойств проводили в соответствии с описанными ранее методиками [2, 3].

При переходе от кадмийсодержащего полимера к его свинецсодержащему аналогу существенно меняется характер процесса окисления. Оно становится заметным при температурах ниже 240° , на 100° ниже, чем в случае кадмийсодержащих полимеров, и развивается по сложному закону.

Кинетические данные окисления полимеров П-1, П-2 и П-3 приведены в табл. 1 в виде зависимости количества поглощенного кислорода от времени при 240 – 380° . В начальной стадии в течение короткого времени полимер поглощает некоторое количество ($\sim 0,15$ моль/моль) кислорода, не зависящее от температуры. Эта стадия сопровождается выделением