

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бутягин Г. П., Иванов В. Б., Шляпинтох В. Я. Пласт. массы, 1979, № 7, с. 15.
2. Иванов В. Б., Овчинников В. Н., Пестов С. С. Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 5, с. 388.
3. Иванов В. Б., Ли Ден Су, Лозовская Е. Л., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1711.
4. Селихов В. В., Иванов В. Б., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 2, с. 231.
5. Perrin F. C. r. Acad. sci., 1924, t. 178, p. 1978.
6. Куценкова А. В., Карпухин О. Н. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 344.
7. Grattan D. W., Carlsson D. J., Howard J. A., Wiles D. M. Canad. J. Chem., 1978, v. 57, № 10, p. 2834.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13.I.1986

УДК 541.64:532.77:539.2

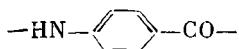
### ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИАМИДОВ И СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Тиканова Л. Я., Волохина А. В., Калмыкова В. Д.,  
Кудрявцев Г. И., Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М.

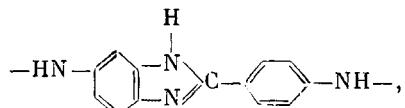
В предыдущих публикациях описаны некоторые свойства сернокислотных анизотропных растворов сополиамидов, содержащих наряду со звенями поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) небольшое количество других звеньев [1] и смесей ПФТА с различными полимерами [2]. При этом был сделан вывод о том, что соответствующим подбором состава сополимеров и смесей полимеров можно варьировать температуру перехода твердых растворов в жидкое (текучее) состояние. Отмечено влияние химического строения полимера, вводимого в ЖК-раствор ПФТА, на эту температуру и вязкость растворов: полимеры, близкого к ПФТА строения (ПА), оказывают наименьшее воздействие на указанные свойства растворов.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование поведения сополимеров в анизотропных растворах серной кислоты и физической смеси полимеров с одинаковым суммарным составом элементарных звеньев.

В качестве объектов исследования были выбраны сополиамиды, содержащие наряду со звеньями ПФТА 5 мол. % звеньев следующего строения:

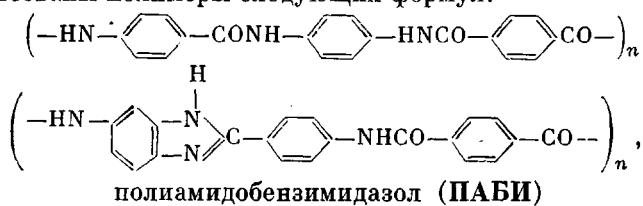


сополиамид I



сополиамид II

а также тройной сополимер, содержащий по 2,5 мол. % этих же звеньев (III). Выбор указанных сополиамидов обусловлен жесткоцепным характером ароматических ПА на основе сополимеризуемых мономеров, что должно способствовать сохранению ЖК-порядка в растворе, как это показано в работе [1]. Для смеси с ПФТА в соответствии с поставленной задачей были использованы полимеры следующих формул:



и смеси равных количеств этих полимеров. В дальнейшем изложении смеси ПФТА с указанными ПА обозначаются соответственно IV, V, VI. Содержание добавляемых полимеров отвечает суммарному количеству элементарных звеньев в соответствующих сополимерах от веса ПФТА.

О сравнительной жесткости молекулярных цепей исследуемых полимеров можно судить по значениям статистического сегмента Куна, которые составляют 28 нм для ПФТА, 24 нм для ПАБИ и 22 нм для сополиамида I [3]. Хотя все эти полимеры можно считать, по-видимому, жесткоцепными, степень жесткости их цепей различна.

Характеристическая вязкость исследуемых полимеров колебалась в небольшом интервале 0,68–0,70 м<sup>3</sup>/кг. Для приготовления растворов, концентрация которых была одинаковой и равной 19 вес.%, использовали серную кислоту (99,7±0,2%). Твердые при комнатной температуре растворы при нагревании плавятся, образуя

#### Температуры текучести и застывания ЖК-растворов

ПА, сополиамид или смесь полимеров	$T_g$	$T_z$	Время до начала затвердевания, с
ПФТА	77	70	120
I	60	30	720
II	62	32	600
III	64	35	660
IV	75	65	150
V	78	60	210
VI	77	62	180

опалесцирующие вязкие жидкости. При их визуальном рассмотрении и в поляризационном микроскопе можно видеть, что растворы полностью анизотропны.

За температуру плавления твердых растворов, представляющих собой кристаллические комплексы ПА с серной кислотой или кристаллосольваты [4], принимали температуру перехода их в текучее состояние, которую определяли с помощью термометра, погруженного в пробирку с 0,5 мл раствора, нагреваемого со скоростью 2 град/мин. Вязкость расплавленных растворов оценивали при 80° измерением на реовискозиметре Хеппера в диапазоне давлений (1,8·10<sup>2</sup>)–(7,3·10<sup>2</sup>) Па.

Из представленных в таблице данных видно, что по сравнению с растворами ПФТА переход анизотропных растворов сополиамидов в жидкое состояние осуществляется при более низких температурах, но в случае смеси полимеров изменений практически не наблюдается. Температуры текучести или затвердевания растворов сополимеров близки между собой и равны  $62\pm2$  и  $32,5\pm2,5$ ° соответственно, а индукционный период до начала застывания составляет  $660\pm60$  с. При переходе к смесям полимеров эти показатели заметно возрастают (на 13–15 и 27–35° соответственно), а время до начала совместной кристаллизации полимеров с растворителем резко снижается (до  $180\pm30$ °с).

Наблюдаемые явления находятся в согласии с данными ранее опубликованных работ [1, 2], в которых снижение температур плавления кристаллосольватов жесткоцепных ароматических сополиамидов, как и температур начала их кристаллизации, мы связывали с нарушением регулярности химического строения. Аналогичное толкование давно известно на примере сополимеров вообще. Возможно также, что снижение температур плавления растворов сополиамидов обусловлено их более высокой растворимостью в серной кислоте; это также связано с нарушением регулярного строения полимеров. Однаковое влияние различных звеньев на температурные переходы можно объяснить близкой степенью жесткости разнородных фрагментов звеньев.

Однако в случае смесей ПА, несмотря на общее нарушение регулярности системы, температуры плавления кристаллосольватов ПА не снижаются. Возможной причиной этого являются как пониженная по сравнению с сополимерами растворимость смесей полимеров, так и неспособность

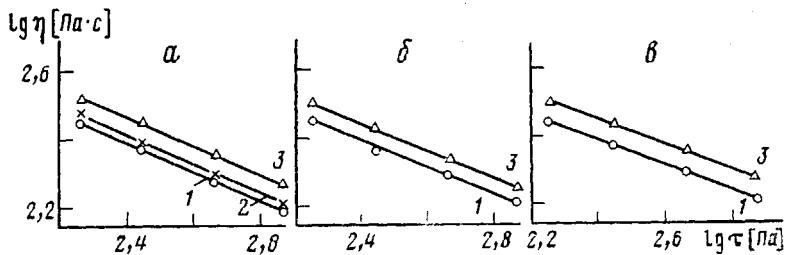


Рис. 1. Кривые течения 19%-ных сернокислотных растворов сополиамидов (1), ПФТА (2) и смесей полимеров при 80° (3). Здесь и на рис. 2: а – I и IV, б – II и V, в – III и VI

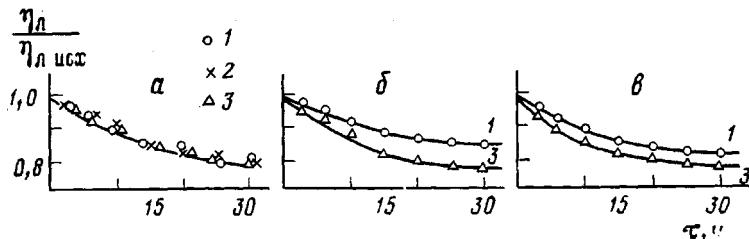


Рис. 2. Кинетические кривые степени деструкции сополиамидов (1), ПФТА (2) и смесей полимеров в серной кислоте (99±0,2%) при 80°

вводимых в ПФТА полимеров к образованию кристаллосольватов. Во всяком случае в литературе они не описаны. Некоторое снижение температур начала затвердевания растворов смесей полимеров (таблица) все же отражает нарушение регулярности систем.

Вязкости растворов ароматических сополиамидов I–III такие же, что и у растворов ПФТА (рис. 1). По-видимому, это можно объяснить высокой «жесткостью» звеньев сополимеризуемых мономеров, что способствует сохранению ЖК-порядка в растворе. Известно, что с появлением изотропной фазы вязкость ЖК-раствора резко возрастает. В случае смесей ПА вязкость растворов увеличивается, что может быть обусловлено как несколько меньшей степенью жесткости вводимых в растворы ПФТА полимеров, так и неполной их совместимостью с ПФТА.

Таким образом, в результате проведенных исследований было обнаружено явное различие в поведении сополимеров и смесей полимеров. Вероятной причиной этого является невозможность «отрыва» менее жестких фрагментов макромолекул сополимеров, в результате чего эти фрагменты оказываются вовлечеными в анизотропную фазу. В работах [5, 6] допускается возможность дополнительного внутримолекулярного упорядочения в анизотропной фазе за счет упорядоченности даже гибких участков цепи. Необходимое условие для этого – сильное межмолекулярное взаимодействие, при котором гибкие участки хорошо ориентируются при ЖК-переходах. Хотя межмолекулярное взаимодействие и частичная совместимость, по-видимому, имеют место и в смесях полимеров, возможность независимого существования разных макромолекул приводит к частичному вытеснению более гибких цепей из упорядоченной фазы и некоторому нарушению общего ЖК-порядка, что и отражается в повышении вязкости растворов смесей полимеров.

Согласно литературным данным по гидролизу ароматических ПА в разбавленных растворах серной кислоты [7], наиболее устойчивым ПА является ПФТА. Введение звеньев  $-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$  снижает устойчивость ПФТА к гидролизу [8], ПАБИ также оказался менее стойким по отношению к гидролизу. Как показали наши данные по изучению гидролитиче-

ской деструкции сополиамидов и смесей полимеров в концентрированных 19%-ных растворах серной кислоты (рис. 2), наблюдаемые для разбавленных растворов закономерности не соблюдаются: скорость гидролитической деструкции сополимера I близка к ПФТА и не отличается от скорости гидролиза соответствующей смеси полимеров. Что касается сополимера II, то введенные в него звенья ПАБИ даже стабилизуют ПФТА к гидролизу, смесь полимеров V при достаточной длительности процесса ведет себя по отношению к гидролитической деструкции подобно ПФТА, а смесь VI занимает промежуточное положение между IV и V. Наблюдаемые различия с литературными данными могут быть обусловлены как влиянием высокой концентрации исследуемых растворов, повышение которой, как известно, увеличивает стойкость ароматических ПА к гидролизу [9] и, возможно, нивелирует ее для сополимеров различного строения, так и участием термоокислительных процессов при деструкции полимеров в серной кислоте, которая может быть одновременно гидролизующим агентом и окислителем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волохина А. В., Куличихина Т. А., Кофанова Г. А., Тиканова Л. Я., Калмыкова В. Д., Корецкая А. И., Кудрявцев Г. И. Хим. волокна, 1983, № 3, с. 19.
2. Волохина А. В., Тиканова Л. Я., Кофанова Г. А., Калмыкова В. Д., Корецкая А. И., Кудрявцев Г. И. Хим. волокна, 1984, № 4, с. 39.
3. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1571.
4. Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 233.
5. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2519.
6. Василенко С. В., Хохлов А. Р., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 606.
7. Лавренко П. Н., Окатова О. В., Мельников А. Б. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 532.
8. Красноперова А. В., Голубев В. М., Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 468.
9. Соколова Т. С., Ефимова С. Г., Волохина А. В., Папков С. П. Хим. волокна, 1976, № 1, с. 29.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
20.I.1986.

УДК 541.64:542.952

#### О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ В ПРОЦЕССАХ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДОВ

Гриневич Т. В., Коровина Г. В., Энтелис С. Г.

Известно, что катионная полимеризация и сополимеризация простых циклических эфиров сопровождается образованием циклических продуктов. Успехи, достигнутые в области исследования процессов образования макроциклов, понимания природы и количественной трактовки отдельных стадий этого процесса, систематизированы в ряде обзорных статей [1, 2]. Среди работ последних лет несомненный интерес представляют исследования, развивающие статистический подход к проблемам циклизации [2–4]. Большое практическое значение имеют и работы по кинетическому анализу различных схем циклизации [5, 6], которые наряду с «эффектом шаблона» [7] позволяют найти условия для преимущественного генерирования макроциклов определенного размера.

Настоящая статья посвящена изучению механизма циклизации, сопровождающей катионную полимеризацию эпоксидов — пропиленоксида (ПО), эпихлоргидрина (ЭХГ), нитрата глицидного спирта (НГС) и выяснению