

Таким образом, можно заключить, что в выбранных растворителях сохраняется корреляция между валовыми значениями скоростей полимеризации для всех изученных мономеров. Водородные связи, возникающие при взаимодействии виниловых мономеров пиридинового ряда с протонодонорными растворителями, приводят к увеличению скорости полимеризации и характеристической вязкости (η_{sp}) продуктов реакции.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом с учетом плотностей мономеров и полимеров, приведенных в работе [4]. Используемые растворители и инициатор ДАК абсолютизировали и перекристаллизовывали общепринятыми способами.

В полимеризации применяли свежеперегнанные и перекристаллизованные мономеры, синтезированные известным способом [3]. ИК-спектры мономеров в растворе регистрировали на приборе ИКС-29.

Полимеры высаждали из растворов диэтиловым эфиром после предварительного испарения части растворителя. Относительную вязкость растворов мономеров и характеристическую вязкость полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.
2. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. М.: Химия, 1985. 280 с.
3. Шаталов Г. В., Гридчин С. А., Михантьев Б. И. Химия гетероциклических соединений. М.: Химия, 1980, № 3, с. 394.
4. Гридчин С. А., Лачинов М. Б., Кисин А. В., Шаталов Г. В., Зубов В. П. Высокомолекулярные соединения. А., 1986, т. 28, № 10, с. 2191.
5. Курсанов Д. Н., Калинкин М. И., Гридчин С. А., Шаталов Г. В., Парнес Э. Н. Изв. АН СССР Сер. хим., 1979, № 4, с. 803.
6. Лапука Л. Ф., Бреслер И. Г., Горожанкина Т. А., Мусавиров Р. С., Кантор Е. А., Рахманкулов Д. Л. Химия гетероциклических соединений. А., 1984, № 8, с. 1039.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
10.II.1986

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64:532.77

СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н., Окромчедидзе Н. П.,
Панкина О. И., Иовлева М. М., Папков С. П.

Поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазол (ПОД) принадлежит к числу полимеров, используемых для получения термостойких волокон. Эти волокна формуют из сернокислотных растворов ПОД. Исследования разбавленных растворов ПОД проводили в работах [1–4]. Однако свойства растворов ПОД при повышенных температурах остаются практически не изученными. Вместе с тем изучение именно температурной зависимости молекулярных характеристик полимеров ароматического строения, как показали исследования растворов поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) и полиамидбензимидазола (ПАБИ) [5], может раскрывать важные особенности их свойств, такие как разрушение сольватных комплексов полимер – растворитель, образующихся в условиях обычных температур и существующих вплоть до 80°. С учетом отмеченного представляет особый интерес исследовать поведение растворов ПОД в серной кислоте не только при комнатных, но и при повышенных температурах.

Для изучения молекулярных характеристик ПОД в широком интервале температур (25–135°) использовали методы вискозиметрии и светорассеяния. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли с помощью вискозиметра Уббелоде. Исследования светорассеяния проводили на нефелометре ФПС-3М в интервале углов 30–150° при длине волны 546 нм в вертикально поляризованном свете. Нефелометр калибровали по бензолу ($I_V=22,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$). Данные светорассеяния обрабатывали по методу Зимма. Для исследования использовали нефракционированные образцы ПОД с различной $[\eta]$. В качестве растворителя применяли (98,5±0,2)%-ную H_2SO_4 .

Результаты определения температурной зависимости $[\eta]$, ММ и радиуса инерции R (для образца с $[\eta]=1,2 \text{ дL/g}$) представлены на рис. 1. Как видно, в интервале 25–50° молекулярные характеристики практически не меняются. Повышение температуры от 50 до 80° вызывает значительное снижение ММ и R . Наблюданное уменьшение ММ не связано с деструкцией, поскольку оно полностью обратимо. Такой характер температурной зависимости молекулярных характеристик ПОД с повышением температуры до 80° аналогичен ранее установленному для ароматических полиамидов ПФТА и ПАБИ [5]. Можно предполагать, что, как и в случае ПФТА и ПАБИ, изменения M и R для ПОД при 50–80° связаны также с разрушением сольватного комплекса полимер – растворитель.

При дальнейшем повышении температуры (в интервале 80–110°) наблюдается значительное возрастание R и $[\eta]$ при неизменяющейся ММ. Этот факт позволяет полагать, что в данном случае разрушение комплекса ПОД – H_2SO_4 , вероятно, сопровождается существенным конформационным изменением макромолекулы ПОД, в частности, ее распрямлением, что вполне реально, если учесть сравнительно невысокую жесткость ПОД (значение сегмента Куна $\sim 100 \text{ \AA}$ [4]).

Исходя из приведенных результатов, можно предположительно представить механизм образования и разрушения комплекса ПОД – H_2SO_4 в рассмотренных интервалах температур следующим образом: в условиях обычных температур комплекс ПОД – H_2SO_4 , вероятно, образуется за счет присоединения к макромолекуле иона H^+ (протонирование) и противоиона HSO_4^- ; при повышении температуры до 80–100° комплекс разрушается с отщеплением иона HSO_4^- . В результате отщепления иона HSO_4^- на макромолекуле появляются положительно заряженные группы, т. е. образуется полион; такая макромолекула при достаточной гибкости распрямляется за счет электростатических сил отталкивания, что и приводит к увеличению как $[\eta]$, так и R .

В пользу предположения о распрямлении макромолекул ПОД и образования полиона при высоких температурах можно привести данные по зависимости $\eta_{ap}=f(c)$ (рис. 2). Появление перегиба на этой зависимости при довольно низкой концентрации $\sim 0,3 \text{ g/dL}$ при 90° может указывать на повышение жесткости макромолекулы ПОД [6]. О наличии полиона при повышенных температурах может свидетельствовать также снижение $[\eta]$ при добавлении соли. В частности, $[\eta]$ одного из исследованных образцов ПОД без добавки соли составляла 3,0 дL/g при 20° и 7 дL/g при 80°, а с добавкой Na_2SO_4 при 80° $[\eta]=3,3 \text{ дL/g}$. Такой характер изменения $[\eta]$ под влиянием соли хорошо известен для полиэлектролитов.

Для образцов ПОД с более высокими значениями $[\eta]$ (1,9 и 3,0 дL/g) в интервале 90–120° наблюдается обратимое уменьшение $[\eta]$ (рис. 3). Уменьшение $[\eta]$ указывает на то, что макромолекулы, по-видимому, способны сворачиваться под влиянием интенсивного теплового движения. Одновременное действие при повышенных температурах на макромолекулы двух противоположных сил – распрямляющих электростатических и сворачивающих броуновских – обусловливает появление максимума на зависимости $[\eta]$ от температуры. Обращает на себя внимание тот факт, что с повышением ММ полимера наблюдается увеличение максимума на температурной зависимости $[\eta]$ и его смещение в область более низких температур. Эти изменения можно объяснить, приняв во внимание, что

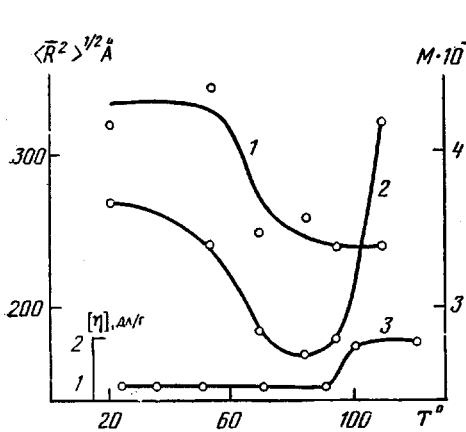


Рис. 1

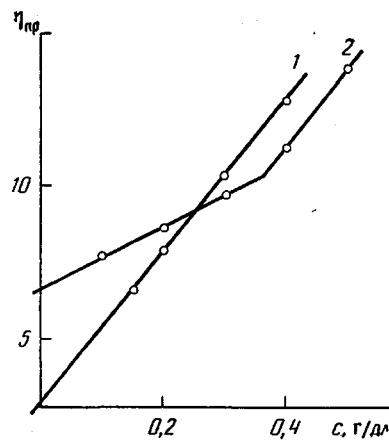


Рис. 2

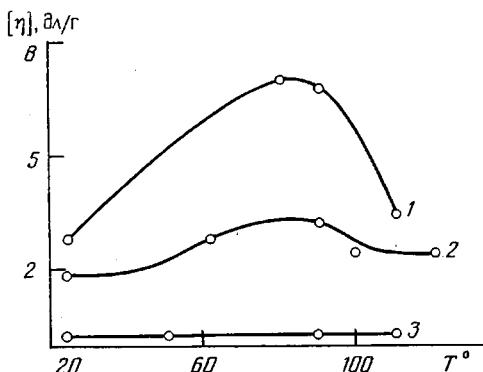


Рис. 3

более длинная макромолекула, имеет возможность изменять свою форму в большей мере, чем короткая. Поэтому для образца ПОД с $M=5 \cdot 10^3$ $[\eta]$ в интервале $20-120^\circ$ вообще не изменяется (рис. 3, кривая 3). Если учесть, что контурная длина такой макромолекулы, равная 250 \AA , близка к величине сегмента Куна, в данном случае трудно ожидать заметных конформационных изменений. В то же время для образца, например, с $M=4,2 \cdot 10^4$ контурная длина ($L=2000 \text{ \AA}$) превосходит значение сегмента Куна в 20 раз, и в этом случае макромолекула может быть и распрямленной, и частично свернутой.

При температуре $>120^\circ$ $[\eta]$ снижается необратимо, что, очевидно, связано с деструкцией полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leibnitz E., Baum E., Reinisch G., Vinogradova S. V., Tur D. R., Koršak V. V. Faserforsch. und Textiltechn., 1976, B. 27, № 10, S. 507.
2. Волохина А. В., Браверман Л. П., Кудрявцев Г. И., Окромчедлидзе Н. П., Ефимова С. Г., Папков С. П. Хим. волокна, 1974, № 4, с. 13.
3. Цветков В. Н., Михайлова Н. А., Новаковский В. В., Волохина А. В., Раскина А. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1028.
4. Цветков В. Н., Новаковский В. В., Михайлова Н. А., Волохина А. В., Раскина А. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 133.
5. Прозорова Г. Е., Исаева 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.
6. Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 11, с. 869.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
12.II.1986