

В заключение необходимо отметить, что повышение молекулярной массы ПФБВХ, использование более сильных допантов позволит в большей степени увеличить электропроводимость материалов на их основе и повысить их стабильность во времени.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сакибэ Хироки // Кочё дзайрё. 1983. V. 31. № 9. P. 99.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 17. № 5. С. 899.
3. Gava M. P., Lakshmikatham M. V. // Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 1. P. 251.
4. Hasegawa T., Nogami T. // Polymer Letters. 1984. V. 22. № 6. P. 365.
5. Бюллер К. У. Темпо- и термостойкие полимеры. М., 1984. С. 292.
6. Трофимов Б. А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 2. С. 248.
7. Trofimov B. A., Amosova S. V., Gusaeva N. K., Musorin G. K. // Tetrahedron, 1982, V. 38. № 5. P. 713.
8. Trofimov B. A. // Sulfur Reports. 1983. V. 3. № 3. P. 83.
9. Трофимов Б. А., Амосова С. В. Дивинилсульфид и его производные. Новосибирск, 1983. С. 264.
10. Trofimov B. A., Amosova S. V. // Sulfur Reports. 1984. V. 3. № 9. P. 323.
11. Трофимов Б. А., Амосова С. В., Мусорин Г. К., Кушнарев Д. Ф., Калабин Г. А. // Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. № 3. С. 619.
12. Гусарова Н. К., Трофимов Б. А., Потапов В. А., Амосова С. В., Татаринова А. А., Кашик А. С. // Тез. докт. IV Всесоюз. симпоз. по орган. синтезу. М., 1984. С. 47.
13. Потапов В. А., Гусарова Н. К., Амосова С. В., Татаринова А. А., Синеговская Л. М., Трофимов Б. А. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. № 1. С. 220.

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
6.VI.1986

УДК 541.64:536.7

#### О КОРРЕЛЯЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ И КИНЕТИЧЕСКОЙ ЖЕСТКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОВ АРОМАТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Иовлева М. М., Сорокин В. Е., Папков С. П.

Жесткость макромолекул, как известно, может быть охарактеризована значениями термодинамического и кинетического сегментов. Исходя из общих теоретических представлений и некоторых экспериментальных данных, можно заключить, что для многих гибко- и полужесткоцепных полимеров эти два вида сегментов удовлетворительно коррелируют. Корреляция выявляется, например, при сопоставлении значений сегмента Куна  $A$  или среднеквадратичного расстояния между концами макромолекул и температур стеклования  $T_c$ , отображающих кинетическую гибкость макромолекул. Ниже сопоставлены экспериментальные значения сегмента Куна и температуры стеклования для некоторых полимеров.

	ПММА	ПС	Целлюлоза	Тринитрат целлюлозы
$A, \text{ \AA}$	15 [1]	20 [1]	100 [2]	200 [1]
$T_c, ^\circ$	100 [3]	100 [3]	220 [4]	$>T$ разложения [3]

Видно, что для перечисленных полимеров прослеживается симметричное возрастание значений  $A$  и  $T_c$ . Тенденция к корреляции термодинамической жесткости и  $T_c$  недавно была отмечена для нескольких представителей ароматических полиамидов [5]. В то же время имеются дан-

ные, показывающие, что при сравнительно низком значении  $A$  (30–50 Å) [6] для поли-*m*-фениленизофтalamида (ПМФИА) наблюдается высокая ( $270^\circ$ ) температура стеклования [7].

В связи со всем отмеченным представляет интерес рассмотреть подробнее вопрос о корреляции термодинамической и кинетической жесткости макромолекул для нескольких представителей класса ароматических ПА, привлекающих в настоящее время большое внимание в теории и практике полимерной науки.

В качестве представителей класса ПА ароматического строения были избраны поли-*n*-дифениленсульфонтерефтalamид (ПСА), полиамидбензимидазол (ПАБИ), поли-*n*-фенилентерефтalamид (ПФТА) и поли-*n*-бензамид (ПБА).

#### Значения сегмента Куна и температура стеклования полиамидов ароматического строения

Полимер	Сегмент Куна, Å			$T_c$
	ДМАА/LiCl	ДМАА	серная кислота	
ПМФИА	30–50 [6]	—	—	270 [7]
ПСА	—	70 [9]	—	400
ПАБИ	—	200±50 [9]	400±50 [10]	240
ПФТА	—	—	300±50 [9]	530
ПБА	600±50 [9]	—	500±50 [9]	600

мидазол (ПАБИ), поли-*n*-фенилентерефтalamид (ПФТА) и поли-*n*-бензамид (ПБА).

В таблице приведены значения  $A$  и  $T_c$  для всех перечисленных ПА.  $T_c$  определяли, изучая температурные зависимости тангенса угла механических потерь методом свободных крутильных колебаний на частоте 0,2 Гц [12]. Измерения проводили на элементарных волокнах диаметром 10–12 мм в вакууме  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па.

Значения сегмента Куна для указанных полимеров могут существенно изменяться в зависимости от природы растворителя, поскольку эти полимеры с растворителем, в частности с серной кислотой, могут образовывать сольватные комплексы типа солей. Такие сольватные комплексы могут отличаться большой устойчивостью к разбавлению и температурным воздействиям, что для ПАБИ и ПФТА приводит при определении их ММ не к истинным, а к кажущимся значениям ММ [11]. Образование сольватного комплекса, например ПАБИ с серной кислотой, обусловливает значение  $A$ , достигающее 400 Å, в то время как в ДМАА это лишь 200 Å. Следовательно, для ПА ароматического строения значения термодинамической жесткости могут значительно зависеть от специфических взаимодействий полимер – растворитель.

Для всех ароматических ПА характерны очень высокие значения  $T_c$ , и, хотя наблюдается корреляция между  $T_c$  и равновесной жесткостью макромолекул (сегментом Куна), тем не менее можно полагать, что наиболее существенный вклад в торможение кинетической подвижности вносят межмолекулярные взаимодействия, связанные с наличием амидных групп.

Своеобразным исключением в рассматриваемом ряду ПА является ПАБИ, сегмент Куна которого составляет (в зависимости от растворителя) 200–400 Å, а  $T_c$  ( $240^\circ$ ) ниже, чем у полимеров этого ряда с невысоким сегментом Куна. Возможной причиной столь существенного расхождения можно считать то, что из-за включения в элементарное звено этого полимера бензимидазольного цикла межмолекулярные взаимодействия менее эффективны, чем у других рассматриваемых здесь полиамидов. Поскольку, как упоминалось выше,  $T_c$  определяется не только жесткостью цепи, но и в значительной степени межмолекулярными взаимодействиями, геометрическая форма макромолекулы должна сказываться на значениях  $T_c$ .

Таким образом, для большинства рассмотренных ароматических ПА наблюдается определенная корреляция термодинамической и кинетической жесткости, но из-за особенностей специфических взаимодействий полимер — растворитель и полимер — полимер не исключены отступления от этого правила.

Авторы выражают благодарность за предоставленные для исследования волокна А. В. Волохиной, А. М. Щетинину и А. В. Токареву.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 719.
2. Riande E., Perena J. M. // Makromolek. Chem. 1974. В. 175. № 10. S. 2923.
3. Гаев А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 544.
4. Каргин В. А., Козлов П. В., Ван-Най-Чан // Докл. АН СССР. 1960. Т. 130. № 2. С. 356.
5. Ахметьева Е. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук М.: НИФХИ, 1984. 24 с.
6. Некрасов И. К. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1707; Витовская М. Г., Астапенко Э. П., Николаев В. Я., Диценко С. А. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 691.
7. Краснов Е. П., Аксенова В. П., Харьков С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2093.
8. Краснов Е. П. // Междунар. симп. по хим. волокнам. Т. 1: Физические и химические проблемы в производстве волокон. Калинин, 1974. С. 118.
9. Иовлева М. М., Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 15.
10. Смирнова В. Н., Прозорова Г. Е., Иовлева М. М., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 7. С. 527.
11. 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.
12. Сорокин В. Е., Сеченых Н. И., Иванов Н. В. // Хим. волокна. 1975. № 5. С. 12.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
6.VI.1986

УДК 541.64:539.2

#### УПРУГОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАЛКАНИМИДА

Туйчиев Ш., Кузнецова А. М., Мухаммадиева А.,  
Акимбеков Х.

Наличие в диаминной компоненте полиалканимида (**ПАИ**) этиленовых звеньев приводит к реализации конформации макромолекул от наиболее свернутой до вытянутой при кристаллизации. Это обстоятельство обуславливает различия в модулях упругости кристаллических решеток ПАИ.

В настоящей работе методами большеугловой и малоугловой рентгенографии исследовали упругость кристаллической решетки ПАИ ( $\delta$ -,  $\alpha$ -,  $\beta$ -форм) [1] и поведение надмолекулярной структуры ПАИ под нагрузкой.

Исследовали ориентированные прутки из ПАИ диаметром 0,9 мм. Большеугловые и малоугловые измерения в сочетании с упругим растяжением образцов проводили на ДРОН-2,0 и КРМ-1. Детали примененной методики описаны в работах [2, 3]. Во всех рентгенографических измерениях использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, фильтрованное никелем. Модуль упругости кристаллической решетки вдоль оси с определяли по смещению первого достаточно сильного меридионального рефлекса при нагружении.