

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Джи Д.* // Химия больших молекул. М., 1948. С. 137.
2. *Errede L. A.* // Makromolecules. 1986. V. 19. № 6. P. 1525.
3. *Horta A.* // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. S. 1705.
4. *Терешатов В. В., Балашова М. И., Гемуев А. И.* // Прогнозирование и регулирование свойств полимерных материалов. Свердловск. 1989. С. 3.
5. *Pouchly I., Zivny A., Solc K.* // J. Polymer Sci. C. 1968. № 23. P. 245.
6. *Аскадский А. А., Матвеев Ю. Н.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
7. *Белоусов В. П., Морачевский А. Г., Панов М. Ю.* Термовые свойства растворов неэлектролитов. Л., 1981. 264 с.
8. *Белоусов В. П., Морачевский А. Г.* Теплоты смешения жидкостей. Л., 1970. 256 с.
9. *Мизеровский Л. Н., Васяцкая Л. Н., Смуррова Г. И.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1512.
10. *Апухтина Н. П., Эренбург Е. Г., Раппопорт Л. Я.* // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 6. С. 1057.
11. *Нестеров А. Е.* Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Киев, 1984. 373 с.
12. *Тагер А. А., Колмакова Л. К.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 483.

Институт органической химии  
УрО АН СССР

Поступила в редакцию  
14.08.89

УДК 541(24+64)

© 1990 г. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ММР ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ В θ-РАСТВОРИТЕЛЕ

По точкам помутнения образцов поли-*m*-фениленизофталамида различной ММ найден θ-растворитель: ДМФА (82%) – метанол (18%) LiCl (0,25%). С использованием поправок на давление  $\mu=1,6 \cdot 10^{-9}$ , диффузию  $K=0,1 \cdot 10^{-19}$  и концентрационную зависимость коэффициентов седиментации  $k_s \approx 0,02S_0$  ( $S_0$  – константа седиментации) по одной седиментограмме рассчитаны интегральные кривые  $Q(S_0)$ . Сопоставлением  $Q(S_0)$  и интегрального ММР  $Q(M)$  трех образцов определены градуировочные коэффициенты  $K_s$  и  $\gamma$  в уравнении  $S_0 = K_s M^\gamma$ , что дает возможность рассчитывать ММР по одной седиментограмме.

Поли-*m*-фениленизофталамид (ПФИА) представляет значительный интерес, поэтому разработка методов определения его ММР является актуальной задачей. Ранее сообщалось об определении его ММР по седиментации в ДМФА эмульсионного полимера [1], в ДМФА с 0,25% LiCl ПФИА, полученного в растворе [2]. Оба растворителя являются термодинамически хорошими, поэтому скоростная седиментация в них характеризуется сильной концентрационной зависимостью коэффициентов седиментации, и разрешающая способность метода невелика. Последнее выражается, в частности, в том, что невелики показатели степени в уравнении

$$S_0 = K_s M^\gamma, \quad (1)$$

где  $S_0$  – константа седиментации;  $M$  – значения ММ;  $K_s$  и  $\gamma$  – постоянные для данной системы полимер – растворитель. Показатель  $\gamma$  равен для ДМФА 0,44 и для ДМФА с 0,25% LiCl 0,39 [3].

Можно добиться значительного увеличения разрешающей способности ультраконцентрифуги переходом к θ-растворителю [4]. С этой целью 0,1%-ные растворы образцов ПФИА в ДМФА с 0,25% LiCl различной ММ титровали метанолом MeOH с 0,25% LiCl. Значения точек помутнения  $\gamma_0$  (объемная доля осадителя) откладывали на графике в зависимости от  $M^{-0,6}$  [5] (рис. 1). По точке пересечения определена θ-композиция: ДМФА (82%) – MeOH (18%) – 0,25% LiCl.

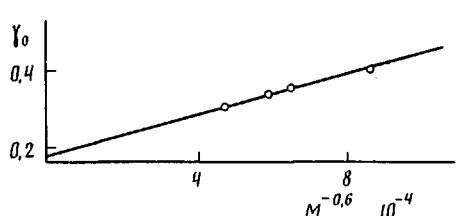


Рис. 1

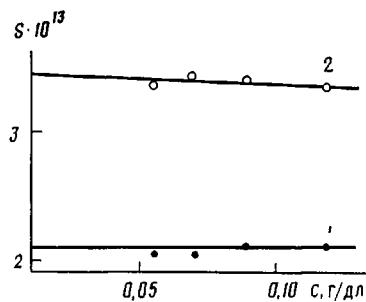


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость объемной доли осадителя  $\gamma_0$  от  $M^{-0.6}$  образцов ПФИА  
Рис. 2. Зависимость коэффициентов седиментации  $S$  ПФИА в  $\theta$ -растворителе от концентрации  $c$  для образцов Г5 (1) и В4 (2)

Растворители квалификации х.ч. дополнительно очищали вакуумной перегонкой, хлорид лития обезвоживали прокаливанием; содержание влаги в растворителе не превышало 0,02–0,03%. Седиментационные опыты проводили на ультрацентрифуге МОМ 3170 с оптикой Филпота – Свенсона при  $25\pm0,1^\circ$  при скорости вращения ротора ультрацентрифуги 833,3 об/с. Определение положения границы для каждого снимка выполняли по максимуму распределения смещений. Детальное описание обработки фотоснимков и расчетов приведено в работах [2, 3].

Исследованные образцы характеризовались унимодальными седиментограммами и имели следующие параметры.

Образец	В4	В7	Г5
$M_w \cdot 10^{-5}$	3,33	2,04	1,25
$M_w/M_n$	1,48	1,85	2,29

Для двух образцов В4 и Г5 изучена концентрационная зависимость коэффициентов седиментации  $S$  (рис. 2). Очень слабая зависимость  $S$  от  $c$  обнаружена лишь для высокомолекулярного образца В4, для него значение коэффициента  $k_s$ , характеризующего гидродинамическое взаимодействие макромолекул, составляло  $\sim 0,06$ .  $k_s$  находили по уравнению

$$S = S_0 / (1 + k_s c) \approx S_0 (1 - k_s c),$$

где  $S_0$  – константа седиментации. Для сравнения значение  $k_s$  этого образца в ДМФА с 0,25% LiCl равно 3,4, т. е. превышает значение  $k_s$  в  $\theta$ -растворителе в  $\sim 60$  раз! Таким образом, увеличение разрешающей способности ультрацентрифуги в идеальном растворителе происходит в основном благодаря резкому снижению концентрационной зависимости коэффициентов седиментации, увеличение  $\gamma$  играет второстепенную роль. Образец В4 в ДМФА с 0,25% LiCl занимает при седиментации не более трети столбика раствора в ячейке, а в  $\theta$ -растворителе распределение смещений занимает практически весь столбик. Следовательно, система ДМФА(82%) – MeOH(18%) – 0,25% LiCl практически решает проблему седиментационного растворителя для ПФИА. Остается найти параметры давления, диффузии и  $k_s(S_0)$  для введения соответствующих поправок в односнимочных расчетах [6, 7].

Известно, что поправка на давление определяется в основном свойствами растворителя [4, с. 438], поэтому для растворов ПФИА в ДМФА(82%) – MeOH(18%) – 0,25% LiCl было выбрано значение  $\mu = 1,6 \cdot 10^{-9}$  с учетом точных значений  $\mu$  для ДМФА и бинарного растворителя ДМФА(83 об.%) – MeOH(17%) [8].

Диффузионное расширение исследованных образцов ПФИА в ДМФА – 0,25% LiCl по истечении 1–2 ч ультрацентрифугирования составляло 10–15%. Уширение этих образцов в  $\theta$ -растворителе не превышает 5%.

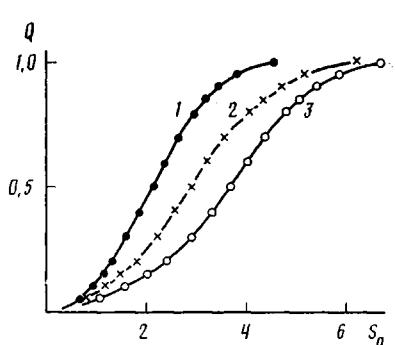


Рис. 3

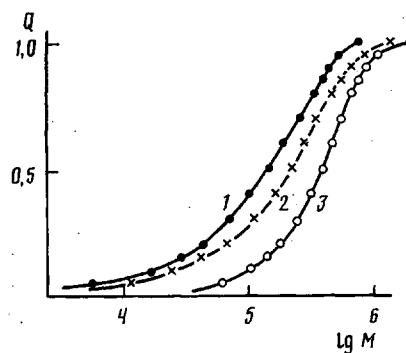


Рис. 4

Рис. 3. Интегральные распределения  $Q(S_0)$  образцов ПФИА Г5 (1), В7 (2) и В4 (3)

Рис. 4. Интегральные ММР образцов ПФИА. Здесь и на рис. 5 обозначения те же, что и на рис. 3

Рис. 5. Логарифмические зависимости  $S_0$  от  $M$  образцов ПФИА

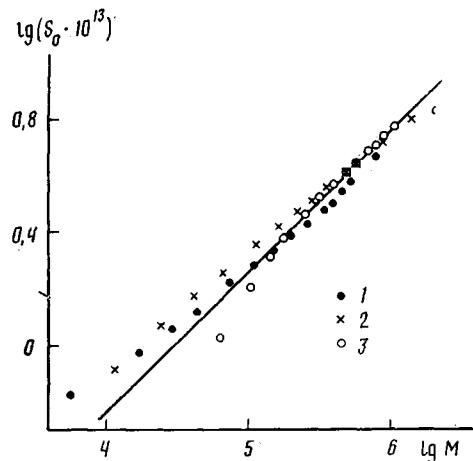


Рис. 5

Учитывая это обстоятельство и принимая во внимание концентрационные зависимости диффузионного параметра  $K$  [2, 6] ( $K=S_0 D_0$ ,  $D_0$  – коэффициент диффузии при  $c=0$ ), в односнимочных расчетах для учета диффузии использовали значение  $K=0,1 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{г}$ .

Особо следует остановиться на учете перекрестных гидродинамических взаимодействий компонентов полидисперсного полимера – эффекте Джонстона – Огстона (ЭДО). Переход от хорошего к идеальному растворителю не устраняет ЭДО [6]. Возрастание геометрической ширины распределения смещений, наоборот, ведет к нарастанию перекрестных взаимодействий компонентов. По теории одного из авторов работы [7], ЭДО зависит от величины параметра давления  $m$

$$m = \frac{1}{2} \mu \rho_0 x_0^2 \omega^2,$$

где  $\rho_0$  – плотность растворителя;  $x_0$  – координата мениска;  $\omega$  – угловая скорость вращения ротора ультрацентрифуги. ЭДО максимальен при  $m=0$ , а при  $m=1$  исчезает. В  $\theta$ -растворителе при  $\mu=1,6 \cdot 10^{-9}$   $m \approx 0,8$ , и вклад ЭДО для исследованных образцов ПФИА в распределение  $g(S_0)$  невелик. Кроме того, необходимо иметь в виду, что истинный учет ЭДО возможен лишь при реконструкции хвостов кривых  $g(S, t)$  ( $t$  – время седиментации) по концу распределения смещений при малых  $t$ . Однако при реальных временах разгона ротора центрифуги  $\sim 12$  мин вносится большая ошибка при расчете малого времени  $t$  по правилу  $\frac{1}{3}$  разгона.

Итак, в  $\theta$ -растворителе ДМФА (82%) – MeOH (18%) – 0,25% LiCl дифференциальные распределения  $g(S_0)$  или интегральные  $Q(S_0)$  рассчитывали из экспериментальных седиментограмм по одному снимку, ис-

пользуя поправки на давление ( $\mu=1,6 \cdot 10^{-9}$ ), диффузию ( $K \approx 0,1 \cdot 10^{-19}$ ) и концентрационную зависимость коэффициентов седиментации ( $k_s = bS_0$ ,  $b \approx 0,02$ ). ЭДО не принимался во внимание.

На рис. 3 представлены распределения  $Q(S_0)$  исследованных образцов ПФИА, рассчитанные по одной седиментограмме. На рис. 4 представлены интегральные кривые  $Q(M)$  этих же образцов, определенные ранее [2]. Используя однозначное соответствие между распределениями  $Q(S_0)$  и  $Q(M)$ , можно найти функциональную связь между  $S_0$  и  $M$  (рис. 5) и рассчитать константы уравнения (1). В итоге получаем  $\gamma=0,47$ ,  $K_s=8,5 \cdot 10^{-3}$ .

При помощи найденных параметров  $\mu$ ,  $K$ ,  $b$ ,  $\gamma$  и  $K_s$  можно рассчитать ММР образцов ПФИА по одной седиментограмме; седиментация проводится в  $\Theta$ -растворителе ДМФА (82%) — МeОН (18%) — 0,25% LiCl при концентрациях полимера 0,055—0,07 г/дл.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некрасов И. К., Кудим Т. В., Соколов Л. Б. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. С. 789.
2. Некрасов И. К. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 439.
3. Некрасов И. К. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1707.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 421.
5. Talamini G., Vidotto G. // Makromolek. Chem. 1967. B. 110. S. 111.
6. Некрасов И. К. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 7. С. 1309.
7. Некрасов И. К. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 649.
8. Некрасов И. К., Никитина Н. П., Хабарова К. Г., Кузьминская С. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1994.

Ленинградский научно-исследовательский  
институт химических волокон  
и композиционных материалов

Поступила в редакцию  
18.08.89

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического волокна

УДК 541.64:539.2:543.422.25

© 1990 г. В. П. Тарасов, Ю. Н. Смирнов, Т. Е. Шацкая,  
Л. Н. Ерофеев, С. П. Давтян

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ В СТЕКЛОПЛАСТИКАХ НА ОСНОВЕ ПРЕПРЕГОВ С РАЗДЕЛЬНЫМ НАНЕСЕНИЕМ КОМПОНЕНТ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЯМР

На основе анализа крупномасштабных молекулярных движений сегментального типа методами импульсного ЯМР делаются выводы о структурной организации полимерной матрицы в композите. Исследованы стеклопластики, получаемые прессованием препрогов традиционного смесевого типа и препрогов с раздельным нанесением компонентов. Объемное содержание редкосшитых дефектных микрообластей зависит от времени и температуры прессования и отражает степень перемешивания компонентов связующего.

Одним из наиболее эффективных технологических приемов повышения жизнеспособности предварительно пропитанных полуфабрикатов — препрогов является метод раздельного нанесения компонентов (РНК) [1, 2]. Характерной особенностью данного технологического приема является осуществление перемешивания компонентов связующего непосред-