

в рассмотренной системе не сказываются на равновесной длине С—N-связи и, следовательно, не могут быть причиной изменения гибкости в ряду полизоцианатов.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штепиникова, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, Европ. Polymer J., 7, 767, 1971.
2. И. С. Милевская, Т. М. Бирштейн, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., A16, 2787, 1974.
3. J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289, 1966.

УДК 541.64 : 539.199

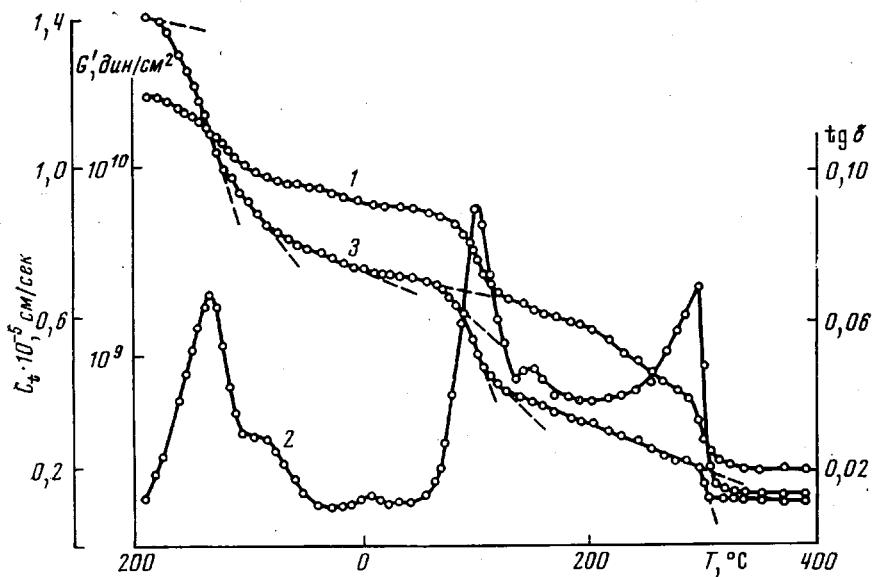
### МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИАЛКАНИМИДЕ

**И. И. Перепечко, О. Б. Старцев, А. Г. Чернова,  
Н. К. Пинаева**

В последнее время все большее распространение получает новый класс термостойких полимеров — полиииды. Между тем их свойства изучены слабо. Зачастую во многих полимерах не определена с достаточной точностью даже температура стеклования. В связи с этим нами была предпринята попытка изучить релаксационные процессы и молекулярную подвижность в полиалканимиде (ПАИ) методом свободных крутильных колебаний. Использование обратного крутильного маятника [1, 2] обеспечило измерение таких важных характеристик полимера, как динамический модуль сдвига  $G'$  и тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  от температуры жидкого азота ( $-196^\circ$ ) до температуры, превышающей на несколько десятков градусов температуру плавления ПАИ ( $400^\circ$ ). Частота колебаний при самой низкой температуре составляла  $4,35 \text{ Гц}$  и достигала величины  $1,0 \text{ Гц}$  в состоянии расплава. Методика проведения измерений и формулы для расчета  $G'$  и  $\tan \delta$  подробно описаны в [1, 2].

Для исследования были выбраны образцы кристаллического ПАИ в виде стержней длиной 75 и диаметром 2,4 мм. Плотность образцов составляла  $1,22 \text{ г/см}^3$ . Результаты измерений приведены на рисунке. Кроме температурных зависимостей  $G'$  и  $\tan \delta$  на этом рисунке представлен график  $C_t = f(T)$ , где  $C_t$  — низкочастотная скорость звука — рассчитывалась по формуле  $C_t = \sqrt{G'/\rho}$  в предположении малого изменения плотности  $\rho$  во всем изученном интервале температур. Как было показано ранее, использование температурной зависимости скорости звука в полимере оказывается хорошим методическим приемом для точного определения границ релаксационных и фазовых переходов, а также для описания их интенсивности по изменению температурного коэффициента скорости звука [1].

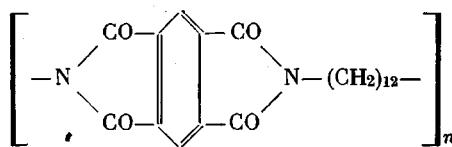
В соответствии с этим нами установлено, что на графике  $C_t = f(T)$  существуют девять температурных переходов при  $-180^\circ$ ,  $-152^\circ$ ,  $-125^\circ$ ,  $-75^\circ$ ,  $62^\circ$ ,  $84^\circ$ ,  $105^\circ$ ,  $295^\circ$  и  $300^\circ$ . Этим переходам на температурной зависимости  $\tan \delta$  соответствуют два низкотемпературных  $\gamma$ -максимума при  $-138^\circ$  и  $-90^\circ$ , интенсивный  $\alpha_1$ -пик при  $100^\circ$ , на высокотемпературной ветви которого располагается слабый  $\alpha_2$ -пик, а также пик плавления при  $295^\circ$ . Измерение величины  $G'$  (кривая 1) показало, что ПАИ в очень широком



Температурные зависимости  $G'$  (1),  $\operatorname{tg} \delta$  (2) и  $C_t$  (3) в полиалканимиде

интервале температур сохраняет высокий модуль сдвига. Например, понижение  $G'$  от  $2,4 \cdot 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup> при температуре жидкого азота до величины  $10^9$  дин/см<sup>2</sup>, при которой полимер сохраняет еще достаточно высокую твердость, происходит на  $230^\circ$ . Значение  $G'$  остается относительно высоким и в состоянии расплава. Из рисунка видно, что выше  $310^\circ$   $G'$  не изменяется по величине и на частоте 1,0 гц составляет  $1,8 \cdot 10^8$  дин/см<sup>2</sup>.

Структурная формула полимера



позволяет рассматривать ПАИ как блок-сополимер, в состав повторяющегося звена которого входит жесткая малоподвижная группа диимидобензолтетракарболовой кислоты, соединенная через атомы азота с гибкой цепной алифатической цепочкой, содержащей 12 метиленовых групп. В этом случае причиной резкого понижения динамического модуля сдвига и существования двойного  $\gamma$ -максимума в интервале температур  $-180$  —  $-50^\circ$ , по-видимому, является подвижность метиленовых групп, механизм которой подробно обсуждался Вильямсом, Гоффманом и Паскалия [3]. Переходы, фиксируемые при  $-180$  и  $-152^\circ$  на графике  $C_t = f(T)$ , происходят в аморфных областях ПАИ. Большая величина параметра  $|\Delta C_t / \Delta t|$  (соответственно  $7,0$  и  $8,0$  м/сек·град) и значительная высота пика  $\operatorname{tg} \delta$  при таких низких температурах достаточно убедительно свидетельствуют об этом. Таким образом, в низкотемпературной области в ПАИ происходит «размораживание» подвижности нескольких метиленовых групп в аморфных участках.

Изломы на графике  $C_t = f(T)$  при  $-125$  и  $-75^\circ$ , выше которых по температурной шкале уменьшается величина  $|\Delta C_t / \Delta t|$ , указывают на высокотемпературные границы мультиплетного  $\gamma$ -перехода.

Интенсивному  $\alpha_1$ -пику при  $100^\circ$  на температурной зависимости скорости звука предшествует двойной переход при  $62$  и  $84^\circ$ , характерный для «размораживания» сегментальной подвижности микроброуновского типа

в аморфных полимерах [4]. Таким образом,  $T = 84^\circ$  является температурой стеклования аморфной прослойки алканимида. Выше этой температуры становится возможным сегментальное движение кинетических элементов, содержащих несколько повторяющихся звеньев полимерной цепи. Интересно отметить, что достаточно интенсивные мультиплетные  $\alpha$ - и  $\gamma$ -процессы показывают, что значительная доля макромолекул ПАИ сосредоточена в аморфных областях. С другой стороны, можно предположить, что причина этого кроется в существовании большого свободного объема вследствие плохой упаковки жестких цепей ПАИ. Можно ожидать, что при низких температурах полимер будет обладать высокой динамической прочностью и большой ударной вязкостью, так как наличие свободного пространства в элементарном объеме полимера и существование интенсивных локальных видов теплового движения способствуют рассеянию избытка энергии, получаемого при ударе.

Слабо различимый пик  $\text{tg } \delta$  при  $142^\circ$ , которому соответствует переход на графике  $C_t = f(T)$  при  $125^\circ$ , может быть отнесен к «размораживанию» молекулярной подвижности в кристаллитах ПАИ.

Малая интенсивность этого релаксационного процесса еще раз показывает, что подвижность участков цепей, находящихся в кристаллитах, затруднена вследствие наличия массивных жестких фрагментов, входящих в состав повторяющегося звена ПАИ. Этим же можно объяснить высокую температуру плавления и большую жесткость пространственной сетки зацеплений в состоянии расплава.

Как и в ряде других кристаллических полимеров [1], область плавления ПАИ характеризуется двумя изломами на графике  $C_t = f(T)$  при  $295$  и  $300^\circ$ , первый из которых показывает температуру начала плавления, а второй соответствует температуре, при которой происходит завершение расплава кристаллитов. Из рисунка можно сделать вывод, что интервал плавления ПАИ очень узок ( $5^\circ$ ), а плавление протекает достаточно интенсивно. На это указывает большая высота пика плавления и резкое падение динамического модуля сдвига в области  $300^\circ$ .

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
17 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
2. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Акуст. ж., 20, 755, 1974.
3. Дж. Д. Гоффман, Г. Вильямс, Е. Пассагелиа, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968.
4. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Высокомолек. соед., B15, 321, 1973.

УДК 535.5 : 539.2 : 541.64

#### ОЦЕНКА ОРИЕНТАЦИИ ФИБРИЛЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ СВЕТА

*M. Капланова, Л. Кудлачек, Ф. Кнап*

Возможность применения светорассеяния для оценки характера надмолекулярной структуры полимерных пленок доказана уже целым рядом экспериментальных и теоретических работ [1—4]. Определение размеров элементов некоторых наиболее типичных систем (сферолиты, фибриллы) из картин рассеяния, основанное на моделировании элементов оптически анизотропным шаром, цилиндром или призмой, оказалось в хорошем соот-