

ПОЛИМОРФИЗМ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРИМИДНЫХ ПЛЕНОК

A. В. Сидорович, Ю. Г. Баклагина, Ю. С. Надежин

В работе [1—3] показано, что при термической обработке ориентированных и неориентированных пленок, волокон и порошков полиэфиримидов (ПЭИ) образуется кристаллическая структура. На основании данных рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии было доказано, что при межмолекулярной укладке в кристаллическую структуру реализуется наиболее вытянутая конформация молекулярной цепи.

Однако, меняя условия ориентационной вытяжки ПЭИ-II (полиэфиримидных пленок на основе *n*-фенилен-бис-тримеллитатдиангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира), нам удалось показать возможность кристаллизации этого полимера в двух кристаллических модификациях, соответствующих наиболее вытянутой (модификация I) и несколько свернутой (модификация II) конформации цепи.

Исходными при кристаллизации были ориентированные полiamидокислотные (ПАК) пленки ПЭИ-II, вытянутые при 130—150° на 200—250% (A), а также химически имидизованные пленки ПЭИ-II, вытянутые при 190—200° на 300—330% (B), и ПЭИ-II, ориентацию которых на 180% проводили в температурном интервале 120—200° (B).

Все исходные образцы обладали своеобразной структурой типа аморфной текстуры [4]. На большеугловых рентгенограммах аморфное гало было сосредоточено на экваторе, а меридиональные рефлексы указывали на высокую степень ориентации макропепей вдоль оси вытяжки. Дальнейший отжиг образцов до 250—300° ведет к образованию высококристаллической текстуры. Аксиальная ось текстуры всех трех пленок совпадает с направлением оси вытяжки. Период вдоль этой оси *c*, рассчитанный из дифракционной картины, равен $58,4 \pm 0,5 \text{ \AA}$ для образцов A и $56,7 \pm 0,5 \text{ \AA}$

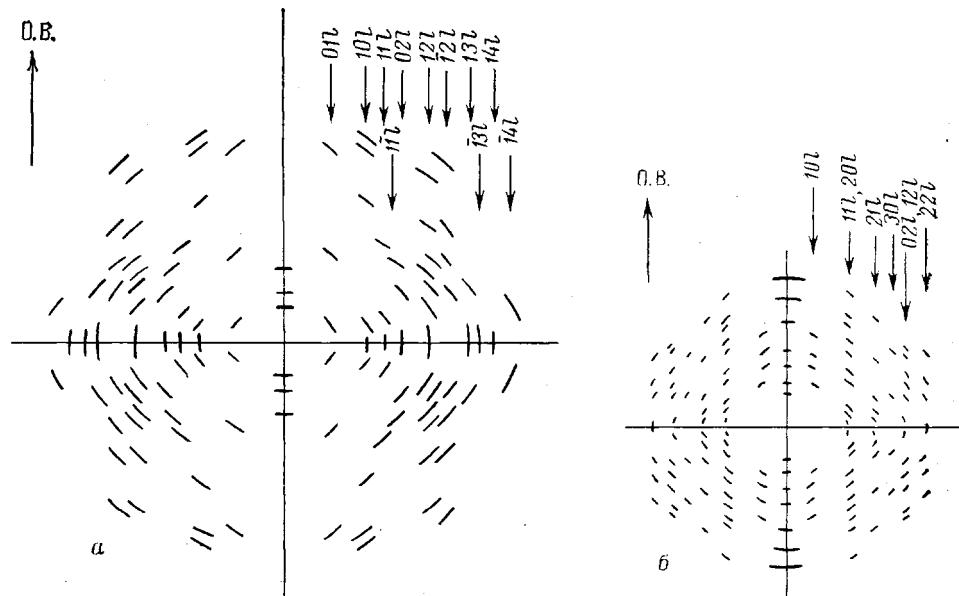


Рис. 1. Схемы рентгенограмм ориентированных пленок ПЭИ-II: образцов A (модификация I) (a) и B (модификация II) (b); O. В.—ось вытяжки

Экспериментальные и теоретические значения межплоскостных расстояний
для модификации II ПЭИ-II

hkl	$d_{\text{эксп}}$	I	$d_{\text{расч}}$	hkl	$d_{\text{эксп}}$	I	$d_{\text{расч}}$
106	7,62	с	7,61	3010	3,46	ср	3,45
108	6,14	сл	6,17	3014	2,96	ср	2,95
1010	5,25	ср	5,15	020	3,93	ср	3,92
1012	4,44	сл	4,40	025	3,75	сл	3,70
111	6,68	ср	6,68	029	3,31	ср	3,32
113	6,36	ср	6,33	311	3,82	сл	3,81
116	5,48	с	5,46	314	3,70	сл	3,68
118	4,89	ср	4,85	315	3,62	сл	3,62
204	6,00	ср	5,94	318	3,39	ср	3,35
2010	4,28	сл	4,26	400	3,28	о. с	3,28
2012	3,84	ср	3,80	404	3,19	о. с	3,19
2013	3,64	ср.	3,60	406	3,09	ср	3,10
2014	3,45	сл.	3,41	4010	2,86	ср	2,83
211	5,00	о. с	5,01	410	3,00	сл	3,03
213	4,90	с	4,86	412	2,99	сл	3,01
214	4,75	с	4,73	414	2,96	сл	2,96
219	3,93	с	3,91	004	13,94	о. с	13,99
2112	3,45	ср	3,42	006	9,33	с	9,33
2113	3,25	сл	3,27	0010	5,60	ср	5,60
2114	3,25	сл	3,13	0012	4,70	ср	4,67
302	4,34	о. сл	4,32	0014	4,07	с	4,00
306	3,97	ср	3,96	0016	3,56	ср	3,50

П р и м е ч а н и е. о. с — очень сильный, с — сильный,ср — средний, сл — слабый, о. сл — очень слабый.

для образцов Б. Рентгенограмма образца А (рис. 1, а) оказалась идентичной рентгенограммам, полученным ранее от пленок и волокон ПЭИ-II [2] и индицирована на основе моноклинной ячейки с параметрами: $a = 5,56$; $b = 7,94$; $c = 58,4 \text{ \AA}$; $\gamma = 86^\circ$, $\rho_{\text{кр}} = 1,59 \text{ г/см}^3$ ($\rho_{\text{эксп}} = 1,44 \text{ г/см}^3$). Дифракционная картина образца Б (рис. 1, б) отличается от дифракционной картины образца А. 44 независимых рефлекса Б — ПЭИ-II (таблица) укладываются в ромбическую ячейку с параметрами: $a = 13,12 \pm 0,05$; $b = 7,84 \pm 0,05$; $c = 56,7 \pm 0,5 \text{ \AA}$. Для 8 мономерных единиц в ячейке и 4 проходных полимерных цепей $\rho_{\text{кр}} = 1,44 \text{ г/см}^3$ ($\rho_{\text{эксп}} = 1,43 \text{ г/см}^3$).

Совершенно иные параметры кристаллической решетки образцов Б указывают на образование кристаллической модификации II, возникающей в результате упаковки макромолекул ПЭИ-II, имеющих несколько свернутую конформацию. Следует отметить, что на текстуррентгенограммах модификации I (образец А) при больших экспозициях можно заметить следы рефлексов, относящихся к кристаллической модификации II. У образцов Б (модификация II) рефлексов, относящихся к кристаллической модификации I, не наблюдалось. Однако проводя температурную вытяжку химически имидизованных образцов в интервале температур 120—200° (образец В), мы получили после отжига до 350° на фоне высокоориентированных рефлексов кристаллической модификации II размытые рефлексы ($d = 4,72$; $4,26$; $3,96$; $3,35 \text{ \AA}$), относящиеся к модификации I.

На основании этих данных можно предположить, что так как конформационная свобода макромолекул ПЭИ-II велика и конформации цепей двух наблюдаемых кристаллических модификаций отличаются, то преимущественная реализация кристаллической модификации I или II определяется кинетическим фактором, т. е. условием предкристаллизационной упорядоченности макроцепей в амидокислотной или имидной форме.

В исследованных нами образцах А и В при кристаллизации в направлении оси вытяжки возникает дискретное малоугловое рассеяние. Так, если у исходных образцов А и В кривая малоуглового рассеяния (МРР) (рис. 2, кривые 1) монотонно спадает (диффузное рассеяние), то при про-

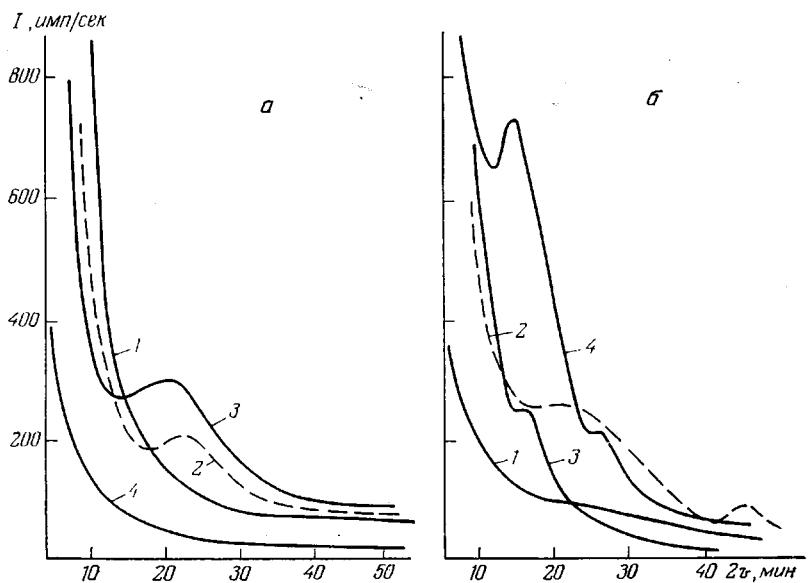


Рис. 2. Кривые зависимости малоуглового рентгеновского рассеяния образцов А (а) и В (б) от угла 2ψ

треве пленок до 250° возникает малоугловой рефлекс (рис. 2, кривые 2). При дальнейшем отжиге образцов до 350 — 380° интенсивность рефлексов МРР нарастает, большой период при этом увеличивается до 260 \AA у образца А (рис. 2, а, кривая 3) и до 380 \AA у образца В (рис. 2, б, кривые 3, 4). У образца В наблюдается отражение второго порядка, что указывает на высокую степень регулярности и малую дисперсность размеров кристаллитов и межкристаллических участков в направлении оси текстуры. При прогреве пленок до 400 — 425° происходит аморфизация полимера, и малоугловой рефлекс исчезает (рис. 2, а, кривая 4). У образцов Б, прогретых до 380° , возникновение большого периода не наблюдается. Таким образом, можно сделать вывод, что большой период наблюдается у образцов, для которых характерно возникновение в основном кристаллической модификации I, и образцов, кристаллизация которых сопровождается образованием модификаций I и II одновременно.

Природа возникновения большого периода в ПЭИ иная, чем в гибкоцепных полимерах, в которых возможно чередование аморфных и кристаллических участков вследствие складчатости макроцепей. В полимерах с ограниченной гибкостью, к которым относятся ПЭИ, нельзя предполагать существования складок. Полиморфизм, обнаруженный нами, относится к конформационному типу [5] и приводит к кристаллитам, существенно отличающимся по плотности ($\rho_{\text{кр}} \text{ I} = 1,59$; $\rho_{\text{кр}} \text{ II} = 1,44 \text{ g/cm}^3$). Можно предположить, что возникновение дискретного малоуглового рассеяния в направлении оси вытяжки у образцов А вызвано чередованием кристаллических и аморфных участков [6], тогда как у образцов В — чередованием кристаллических участков модификаций I и II. Это согласуется с тем фактом, что наибольшая интенсивность рефлексов МРР совпадает с максимумом кристалличности, когда создаются наилучшие условия для реализации обеих модификаций.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Л. Н. Коржавин, Высокомолек. соед., A15, 2738, 1973.
2. Н. А. Адроба, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. Н. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A16, 1658, 1974.
3. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, М. М. Котон, Н. А. Адроба, Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Ю. С. Надежин, Докл. АН СССР, 219, 1382, 1974.
4. Л. Г. Каварян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
5. В. Г. Дащевский, И. О. Муртазина, Сб. Итоги науки, серия химич., Высокомолек. соед., 1969. Теоретические аспекты конформации макромолекул, под ред. А. И. Китайгородского, «Наука», 1970.
6. Л. И. Слуцкер, Л. Е. Утесский, З. Ю. Черейский, И. М. Старк, Н. Д. Минькова, Высокомолек. соед., A15, 2372, 1973.

УДК 541.64:542.952.7

МЕТОД ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПО ДАННЫМ ГЕТЕРОГЕННОЙ ХЕМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

**В. С. Лившиц, Л. Ф. Криворотова, И. А. Цируле,
А. Ф. Алкснис, Г. Тейес, Г. Е. Заиков**

Авторы работы [1] предложили метод оценки молекулярно-массового распределения по кинетике деструкции, подробное обоснование которого содержится в монографии [2].

Однако кинетический деструкционный метод в предложенном варианте применим лишь для начальных стадий гомогенной деструкции, когда разрывы в цепи еще не сопровождаются заметной потерей веса полимера.

В настоящей работе продемонстрировано, что, исходя из степеней гетерогенной хемодеструкции, определенных по потере в весе и по числу разрывов в цепи, можно не только определить закон падения ММ, приводящий к сужению ММР, но и оценить начальные значения ММ полимера. Для этого следует знать, олигомеры какой степени полимеризации приобретают растворимость в избранной для изучения хемодеструкции агрессивной среде.

Олигоэтиленоксалат (ОЭО) синтезировали по способу, описанному в работе [3]. Полигликолид получен полимеризацией гликоглида при 170° в присутствии SbF_3 [4]. Щелочной гидролиз названных полизифиров изучали в терmostатированной стеклянной ячейке в растворах KOH соответствующей концентрации при 40–55°. Значение pH среды контролировали с помощью pH-метра – милливольтметра типа РН-673, и расход щелочи на реакцию гидролиза компенсировали непрерывным добавлением более концентрированного (0,1 н.) раствора KOH. Периодическое извлечение, сушка и взвешивание образца полимера, имевшего форму таблетки диаметром 9,5 мм, занимали ~ 80 сек. Отношение исходного объема раствора щелочи к начальному весу образца составляло 200–250 мл/г.

В табл. 1 приведены вычисленные по уравнениям $\sigma_1 = 2/(\bar{P}_n - 1)$ и $\sigma_{1+2} = 4/(\bar{P}_n - 1)$ относительная доля концевых σ_1 и суммарная относительная доля концевых и предконцевых σ_{1+2} связей в полимерах со среднечисленной степенью полимеризации \bar{P}_n в диапазоне от 4 до 3000.

Вследствие того, что скорости щелочного гидролиза второй сложноэфирной группы в дизифирах щавелевой кислоты на ~4 десятичных порядка меньше, чем первой [5], можно полагать, что ОЭО деструктирует по закону случая с чередованием гидролизованных и негидролизованных звеньев.