

УПРУГОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ

*Евсеев А. К., Дубнова А. М., Коржавин Л. Н.,
Панов Ю. Н., Прокопчук Н. Р., Флоринский Ф. С.,
Френкель С. Я.*

Для оценки молекулярной ориентации у образцов с невысокой степенью надмолекулярного порядка применяется формула Мозли [1]

$$f_{cp} = 1 - c_n^2/c^2,$$

где f_{cp} — фактор суммарной молекулярной ориентации, c_n и c — скорость распространения ультразвуковых колебаний в полностью неориентированном и в исследуемом образцах соответственно. Использование этой формулы для высокоупорядоченных систем еще до недавнего времени вызывало серьезные возражения [2—6], хотя к настоящему моменту доказана ее применимость к широкому кругу полимерных образцов с самой различной степенью упорядоченности [7].

Фактор f_{cp} характеризует, естественно, усредненное значение ориентации макромолекул вдоль оси вытяжки волокна, а также учитывает и ориентацию надмолекулярных образований. Дополнение получаемых данных из ультразвуковой спектроскопии данными по рентгеноструктурному анализу позволяет получить характеристики не только упорядоченных, но и менее упорядоченных областей полимерного образца [8].

В настоящей работе метод акустической спектроскопии был применен для оценки влияния химического строения полипиромеллитимидов на упругость и на степень ориентации сформованных из них волокон.

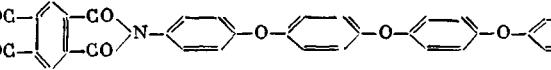
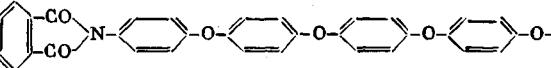
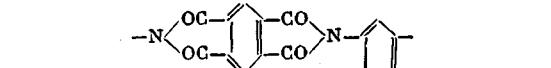
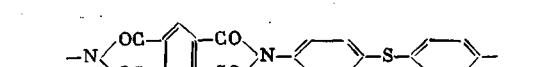
Скорость распространения ультразвука оценивали с помощью спектрометра «Модуль 2» при частоте 200 кгц. Ориентацию кристаллитов f_{kp} в полимере оценивали по рентгенограммам по азимутальной полуширине меридианальных рефлексов [9]. Динамический модуль упругости полимерных волокон определяли по известной методике [10]. Степень упорядоченности волокон χ рассчитывали в соответствии с методикой, предложенной в работе [11].

Основные результаты исследований по значениям акустического модуля E_{ak} при -120 и 20° , средней молекулярной ориентации f_{cp} , факторам ориентации кристаллитов f_{kp} , степеням упорядоченности волокон χ , а также по динамическим E_{din} и статическим E_{st} модулям упругости [11] для 13 полипиромеллитимидов совместно с их химическими формулами приведены в таблице. Анализ этих данных позволяет заключить, что волокна, изготовленные из полимеров 1—9, имеют, по данным рентгеноструктурного анализа, упорядоченную структуру [12] и характеризуются при этом высокими значениями факторов ориентации. Независимо от химического строения полимеров факторы ориентации располагаются в следующей очевидной последовательности: $f_{kp} > f_{cp} > f_a$, что свидетельствует о наибольшей разориентации макромолекул в менее упорядоченных областях. Существование таких областей, характеризующихся определенной разориентацией макромолекул, может быть связано с разнозвездностью полипиромеллитимидов из-за недоциклизации [13], конформационным полиморфизмом макромолекул [14] и их стремлением к термоакинетически выгодной относительно свернутой конформации, которая легче реализуется именно в менее упорядоченных областях, в условиях пониженного межмолекулярного взаимодействия, где «псевдолестничность» термодинамически неблагоприятна.

Из таблицы также видно, что полимеры 1—4, 6 и 9, характеризующиеся, по данным рентгеноструктурного анализа, меньшей свернутостью макромолекулярных цепей [15], обладают повышенной ориентацией в сравне-

Данные по упругости и ориентации полипиромеллитимидов

Поли- мер, №	Химическая формула	$f_{\text{кр}}$	$f_{\text{ср}}$	f_a	$E_{\text{ак}} (-120^\circ)$, $\kappa\text{Г/мм}^2$	$E_{\text{ак}} (20^\circ)$, $\kappa\text{Г/мм}^2$	$E_{\text{дин}}$, $\kappa\text{Г/мм}^2$	$E_{\text{ст}}$, $\kappa\text{Г/мм}^2$	χ , %
1		0,88	0,85	0,84	12 000	11 300	12 600	8000	38
2		0,97	0,93	0,89	21 000	20 600	17 000	10 000	45
3		0,86	0,83	0,77	-	-	-	7000	69
4		0,97	0,90	0,76	17 000	16 000	15 700	13 000	66
5		0,94	0,71	0,64	1600	1450	1550	1290	22
6		0,92	0,83	0,79	3700	3300	3200	2300	33

7		0,94	0,73	0,68	1650	1500	1680	1570
8		0,95	0,75	0,66	1860	1650	1960	1400
9		0,95	0,84	0,74	2900	2500	2800	1900
10		-	0,26	-	680	540	530	420
11		-	0,40	-	640	510	520	410
12		-	0,28	-	720	560	570	440
13		-	0,35	-	870	700	500	390

ния с полимерами 5, 7 и 8, макромолекулы которых обладают способностью к сильным изгибам цепей. Этот факт может быть объяснен тем, что макромолекулы с более развернутыми конформациями легче встраиваются в общий ансамбль соседних цепей.

Обращают на себя внимание исключительно низкие значения фактора среднемолекулярной ориентации ($f_{cp}=0,32$) для полимеров с 10 до 13, имеющих, согласно данным рентгеноструктурного анализа [12, 15], наименее упорядоченную структуру. Это позволяет предположить, что кристаллизация является необходимым условием сохранения высокой степени ориентации.

У полимеров с 1 по 9 значения факторов ориентации макромолекул и упорядоченных элементов структуры имеют высокие и довольно близкие между собой значения, в среднем равные $f_{cp}=0,93$, 0,82 и 0,75. Надо полагать, что волокна, полученные из этих полимеров, имеют подобную надмолекулярную организацию с большим количеством проходных цепей в менее упорядоченных областях. Высокие значения параметра скорее всего свидетельствуют о степени совершенства надмолекулярной организации полученных волокон. Эти данные позволяют также полагать, что и в менее упорядоченных областях следует ожидать повышенную вытянутость макромолекулярных цепей.

Несколько неожиданным является факт совпадения модулей упругости, полученных акустическим и динамическим методами, т. е. при частоте измерения 200 кгц и 72 гц. Некоторое понижение величины статического модуля E_{st} относительно E_{ak} и E_{din} , по-видимому, связано с неточностью определения E_{st} по начальному наклону диаграммы растяжения образца.

На высокую степень аналогии надмолекулярной организации исследованных полипиромеллитимидов указывает также постоянство отношения акустических модулей, измеренных при 20 и -120° . У волокон с высокоДупорядоченной структурой (за исключением волокон из полимеров 1 и 2) при понижении температуры на $100^\circ E_{ak}$ возрастает всего на 10%, а у менее упорядоченных полимерных систем (полимеры 10–13) – на 25%.

Независимо от методики оценки значения модулей упругости волокон, полученных из полимеров, макромолекулы которых обладают стержневидной или близкой к ней конформацией (полимеры 1–4), примерно на порядок выше модулей упругости волокон, полученных из полимеров, макромолекулы которых способны к более сильным изгибам цепей и, следовательно, обладающих более свернутыми конформациями.

Институт высокомолекулярных
соединений АН ССР

Поступила в редакцию
4 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Moseley, J. Appl. Polymer Sci., 3, 266, 1960.
2. И. И. Перепечко, В. А. Гречишник, Л. Г. Казарян, Ж. Г. Василенко, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., А12, 438, 1970.
3. И. И. Перепечко, Механика полимеров, 1969, 437.
4. Л. Е. Утевский, А. П. Верховец, Высокомолек. соед., Б15, 546, 1973.
5. А. А. Роговина, Э. З. Файнберг, Химич. волокна, 1972, № 6, 53.
6. И. И. Перепечко, А. В. Проказов, А. М. Тарасов, Р. Г. Гумен, Высокомолек. соед., Б18, 716, 1976.
7. Б. Д. Рысюк, М. П. Носов, С. Г. Осинин, Механика полимеров, 1976, 26.
8. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 296.
9. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 94.
10. А. П. Рудаков, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН ССР, 1969, стр. 216.
11. Н. Р. Прокопчук, М. И. Бессонов, Л. Н. Коржавин, Ю. Г. Баклагина, Н. П. Кузнецова, С. Я. Френкель, Химич. волокна, 1976, № 6, 44.
12. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, Докл. АН ССР, 221, 609, 1975.

13. М. М. Котон, Л. А. Шибаев, Ю. Н. Сазанов, Н. Р. Прокопчук, Т. А. Антонова, Докл. АН СССР, 234, 1336, 1977.
14. А. В. Сидорович, Ю. Г. Баклагина, Ю. С. Надежин, Высокомолек. соед., Б18, 333, 1976.
15. Л. Н. Коржавин, Ю. Г. Баклагина, А. В. Сидорович, Т. М. Бирштейн, М. М. Котон, Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, Калинин, секция I, 1977, стр. 117.

УДК 541.64:539(2+3)

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИТОВ ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ РАСТЯГИВАЮЩЕЙ НАГРУЗКИ

Гафуров У. Г.

В работе [1] было отмечено появление в напряженном полиэтилене с исходной орторомбической упаковкой макромолекул в кристаллитах новых рентгеновских рефлексов, которые авторы отнесли к кристаллитам с моноклинной упаковкой. Процесс перестройки носил обратимый характер. В то же время в недавно опубликованной работе [2] был обнаружен, в результате совместного действия высокого давления и деформации сдвига, переход части кристаллитов из орторомбической в триклиновую упаковку. Подобные перестройки были обнаружены и раньше в работе [3]. В этих работах к триклиновой упаковке относили инфракрасное поглощение при 716 см^{-1} . Спектроскопические изменения и соответственно полиморфный переход были необратимыми и восстанавливались после отжига.

В данной работе ставили задачу изучения характера изменений молекулярной структуры кристаллических частей ориентированного полимера на примере полиэтилена под влиянием растягивающей нагрузки и связи этих изменений с другими молекулярными перестройками и деформационным поведением полимера.

Исследование проводили методом ИК-спектроскопии с помощью полос поглощения 720 и 730 см^{-1} . Как известно [4], эти полосы отвечают маятниковым колебаниям метиленовых группировок в кристаллических частях полиэтилена с молекулами в плоской *trans*-конформации и чувствительны к межмолекулярному взаимодействию и конформационному состоянию макромолекул [4, 5].

Опыты проводили с помощью инфракрасных спектрометров UR-20 и DS-403-G*. Запись спектров осуществляли на спектрометре UR-20 с 4-й, а DS-403-G со 2-й и 4-й щелевыми программами. Спектральная ширина щели в области 700 см^{-1} для прибора UR-20 была $\sim 2 \text{ см}^{-1}$, а DS-403-G $1\text{--}1.5 \text{ см}^{-1}$. Точность измерения интенсивности составляла $\sim 3\%$. Воспроизводимость спектра при одинаковых значениях нагрузки и времени нагружения находилась в пределах ошибок измерений. В качестве образцов служили высокоориентированные пленки линейного полиэтилена. Нагружение образцов производили с помощью модифицированного приспособления [6], позволяющего сохранять постоянную нагрузку на образец во время записи спектра. Спектроскопические измерения при различных температурах проводили с использованием температурной кюветы, описание которой приводится в работе [7]. Спектры снимали как в поляризованном, так и в неполяризованном излучении.

Под влиянием растягивающего напряжения (рис. 1) происходит уменьшение интенсивности полос с изменением соотношения в пользу поглощения при 720 см^{-1} . Кроме того, при повышенных нагрузках имеет место некоторое смещение максимума полосы 730 см^{-1} в длинноволновую область и проявляется структура полос. В спектре нагруженного полимера проявляются компоненты при 729 , 731 и 717 см^{-1} . Эти изменения спектра

* Измерения на приборе DS-403-G проведены автором в ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР.