

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Sperling, D. W. Friedman, J. Polymer Sci., 7, A-2, 425, 1969.
2. D. Klempner, H. L. Frisch, K. C. Frisch, J. Elastoplast., 3, 2, 1971.
3. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Взаимопроникающие полимерные сетки, «Наукова думка», 1979, стр. 51.
4. B. Budiansky, J. Mech. Phys. Solid, 13, 223, 1965.
5. Ю. С. Липатов, В. Ф. Розовицкий, Е. В. Лебедев, Г. П. Святченко, В. Ф. Бабич. Докл. АН УССР, 1976, серия Б, № 8, 713.
6. Ю. С. Липатов, В. Ф. Бабич, Л. В. Карабанова, Н. И. Коржук, Л. М. Сергеева, Докл. АН УССР, 1976, серия Б, № 1, 39.
7. В. В. Шилов, Л. В. Карабанова, Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., A20, 643, 1978.
8. Ю. С. Липатов, В. Ф. Розовицкий, В. Ф. Бабич, В кн. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 106.
9. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Л. М. Сергеева, Л. В. Карабанова, Т. Д. Игнатова, Докл. АН СССР, 220, 637, 1975.
10. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Л. В. Карабанова, А. Е. Нестеров, Т. Д. Игнатова, Высокомолек. соед., A18, 1025, 1976.
11. В. В. Магдинец, В кн. Успехи химии полиуретанов, «Наукова думка», 1972, стр. 67.
12. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 39.
13. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Докл. АН СССР, 205, 635, 1972.
14. S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, Polymer Engng and Sci., 15, 340, 1975.

УДК 541.64:539.3

ОРИЕНТАЦИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ДИАНГИДРИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Горяйнов Г. И., Евсеев А. К., Жукова Т. И.,
Кольцов А. И., Горжавин Л. Н., Панов Ю. Н.,
Флоринский Ф. С.

В отличие от работы [1], где рассмотрены ориентация и механические свойства волокон из полиимидов с неизменным диангидридным и варьируемым диаминным фрагментами, в настоящей работе излагаются результаты исследования волокон из полиимидов с различными диангидридными фрагментами (таблица). Цель работы — установление связи химического строения макромолекул с ориентационными и механическими характеристиками полиимидных материалов, обладающих ценными эксплуатационными свойствами.

Ориентацию изучали двумя методами — ПМР и акустическим. Оценку средней степени ориентации методом ПМР проводили по схеме, изложенной в работе [2]. Оценку молекулярной ориентации полимера по данным скорости распространения продольных ультразвуковых колебаний проводили согласно формуле Мозли [3]

$$f_a = 1 - \frac{c_H^2}{c^2}, \text{ где } f_a \text{ — фактор суммарной молекулярной ориентации, } c_H \text{ и } c \text{ — скорость звука в неориентированном (недеформированная пленка) и исследуемом ориентированном образцах соответственно.}$$

Описание получения сформированных в сопоставимых условиях и предельно ориентированных полиимидных волокон приведено в работе [4].

Сравнение расчетных и экспериментальных (при -196°) значений второго момента сигнала ПМР четко указывает на неплоское строение диангидридного фрагмента полиимидов, что подтверждается рентгеновскими данными [5]. Расчет зависимости второго момента от угла между осью волокна и магнитным полем проведен для слабозакрученной, вытя-

нутой спиральной конформации, соответствующей рентгеновским данным и результатам квантовохимических расчетов [5]. Угол между осью цепи и ее жесткими фрагментами предполагался близким к 15°.

Рисунок демонстрирует соответствие рассчитанных и наблюдаемых кривых анизотропии второго момента для образцов с максимальной и минимальной ориентацией макромолекул. Надо отметить, что для образ-

Значения фактора ориентации и механические свойства ароматических полиимидов

Образец, №	Химическая формула мономерного звена	$f_{\text{ПМР}}$	f_a	$E, \text{kG/mm}^2$	$\sigma, \text{kG/mm}^2$
1		0,90	0,90	8000	140
2		0,80	0,88	9600	125
3		0,90	0,90	11 000	110
4		0,80	0,94	10 800	210
5		0,90	0,91	11 200	190
6		0,90	0,90	10 200	110
7		0,50	0,70	4800	78
8		<0,20	0,20	400	14

Примечание. $f_{\text{ПМР}}$ и f_a — средние факторы ориентации по данным ПМР и акустической спектроскопии (абсолютная погрешность от 0,05 до 0,1) соответственно; E — статический модуль упругости; σ — прочность волокон.

цов 1 и 7 (таблица) сходимость экспериментальных и расчетных результатов наблюдается и для более вытянутых конформаций, чем указанные выше. В других объектах сходимость ухудшается при значительных отклонениях угла между осью цепи и осью ее жестких участков от величины 15°.

Значения фактора ориентации, полученные методами ПМР и акустическим, приведены в таблице, где они сопоставлены с механическими характеристиками волокон.

Рентгеновские данные указывают на высокие значения фактора ориентации ($>0,9$) макромолекул в упорядоченных участках образцов 1—6. Поляризованный ИК-спектр образца 3 подтверждает данные других методов о конформации и ориентации полимерных цепей в волокне.

Изложенные выше результаты, включая таблицу, позволяют сделать следующие заключения.

Спектры ПМР подтверждают рентгеновские и квантовомеханические данные о вытянутой, слабозакрученной конформации полиимидных це-

пей, содержащих шарнирные группы только в диангидридов фрагменте.

Значение фактора ориентации макромолекул, оцененные различными методами, согласуются между собой. Ориентация полиимидов с шарнирной группой в диангидридов фрагменте в отличие от полиимидов, где такая группа расположена в диаминном фрагменте [1], столь же высока, как и в изученных ранее соответствующих полипиромеллитимидах без шарнирной группы. Фактор ориентации снижается при введении в диангидридов фрагмент метадиоксифениленовой группы с двумя атомами кислорода (образец 7). Низкая ориентация полимерных цепей свойственна образцу 8 с мета-конфигурацией диаминного фрагмента. Близость значений фактора ориентации в упорядоченных областях полимера и среднего фактора ориентации в образцах 1–6 указывает на высокую ориентацию макромолекул и в менее упорядоченных областях.

Менее ориентированным образцам свойственны значительно более низкие значения прочности и модуля упругости.

Авторы благодарят Ю. Г. Баклагину за ценные замечания по статье и М. В. Шаблыгина за помощь в получении и интерпретации ИК-поляризованных спектров.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

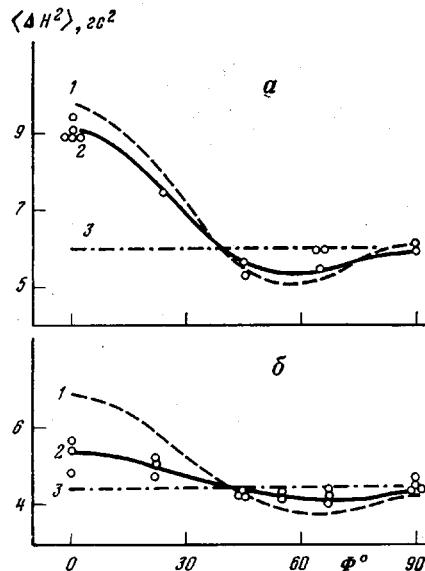
- Г. И. Горяйнов, А. И. Кольцов, Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Высокомолек. соед., Б20, 689, 1978.
- Ю. Г. Баклагина, Г. И. Горяйнов, Н. В. Ефанова, А. И. Кольцов, Л. Н. Коржавин, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, Н. Р. Прокопчук, Высокомолек. соед., А18, 1298, 1976.
- W. W. Moseley, J. Appl. Polymer Sci., 3, 266, 1960.
- Н. Р. Прокопчук, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1976.
- Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, И. С. Милевская, Ю. Г. Баклагина, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 236, 127, 1977.

УДК 541.64:547.781

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА С ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Консулов В. Б., Младенов Ив.

При сополимеризации со многими виниловыми мономерами радикал винилбутилового эфира не взаимодействует со своим мономером, т. е. он является не способным к радикальной гомополимеризации. Это обусловлено характером двойной связи простых виниловых эфиров. Авторы работ [1–3] показали, что относительная активность винилбутилового эфира



Экспериментальные и теоретические зависимости второго момента сигнала ПМР образцов 3 (а) и 7 (б) (таблица) от угла между осью волокна и магнитным полем при -196° :

1 — теоретические зависимости для идеально ориентированного волокна; 2 — зависимости, рассчитанные для $f_{\text{PMR}} = 0,90$ (а) и 0,50 (б); 3 — второй момент изотропного образца