

ная для двойной связи в аллильной группе и отсутствует полоса поглощения 1620 нм, соответствующая акриловым двойным связям. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что аллил- α -алкилакрилаты вступают в реакцию сополимеризации с MMA за счет раскрытия двойной связи акриловой группы, в то время как аллильные остаются незаполимеризованными.

Данные табл. 3 позволяют сделать вывод, что длина алкильной группы от C₁ до C₄ в аллил- α -алкилакрилатах мало влияет на характеристическую вязкость сополимеров, однако, значительно снижает температуру стеклования последних.

Сополимеры 2 и 4 (табл. 2), а также сополимер 1 (табл. 3) прессовали в присутствии 1,5 вес.% трет.бутилпербензоата при 165° и давлении 50 кГ/см². При этом были получены прозрачные стекла, которые слабо набухали в бензole. Степень набухания стекол уменьшается с повышением содержания полифункционального мономера в исходном сополимере. Так, степень набухания в бензole для сшитых стекол, полученных из сополимеров 2 и 4, была равна соответственно 2 и 1,38.

Поступила в редакцию
5 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Рутовский, А. М. Шур, Ж. прикл. химии, 24, 2410, 1951.
2. Matsumoto Akira, Sanaka Seij, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 2357, 1973.
3. G. B. Butler, J. Polymer Sci., 48, 279, 1960.
4. William Simpson Reid, Пат. Брит., 821093, 1959; Chem. Abstrs., 51, 182570, 1959.
5. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокополимерных соединений, Госхимиздат, 1962.
6. Н. Н. Крапивина, С. А. Аржаков, И. Н. Разинская, Высокомолек. соед., 5, 1119, 1966.
7. C. J. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 67, 441, 1945.
8. K. Kato, Polymer Engng. Sci., 7, 38, 1967.
9. S. Muroi, J. Appl. Polymer Sci., 10, 713, 1966.

УДК 541.64:539.2:547.553

УПРУГОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И СТРУКТУРА ПОЛИИМИДА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 3,3', 4,4'-ДИФЕНИЛТETРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И БЕНЗИДИНА

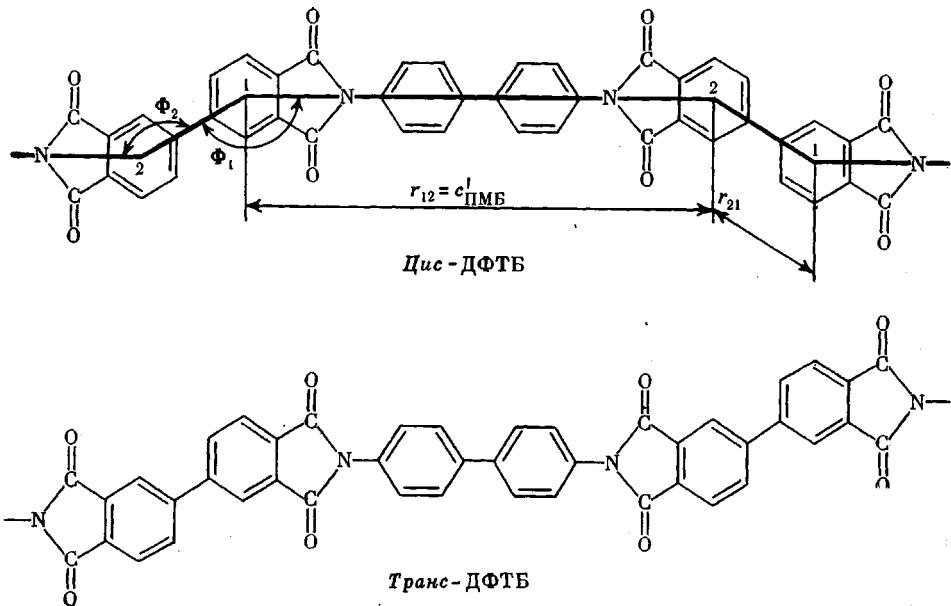
Магдалев Е. Т., Гинзбург Б. М., Волосатов В. Н.,
Френкель С. Я.

В данной работе исследовали взаимосвязь упругости кристаллической решетки вдоль направления цепи с кристаллической и молекулярной структурой полииамида на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и бензидина (ДФТБ). Рентгенографическая методика исследования описана ранее [1].

На рис. 1 представлена схема большеугловой рентгенограммы волокон* из ДФТБ. Рентгенограмма согласуется с ромбической решеткой: $a=11,86 \pm 0,06$ Å; $b=8,19 \pm 0,05$ Å; c' (проекция составного повторяющегося звена на ось текстуры) = $20,29 \pm 0,01$ Å. Число цепей, проходящих через элементарную ячейку $Z=4$; площадь поперечного сечения решетки, приходящаяся на одну цепь, $S_z=24,3 \pm 0,5$ Å².

* Волокна были получены Л. Н. Коржавиным и Н. Р. Прокопчуком.

Ниже обсудим возможные конформации цепи ДФТБ в кристаллической решетке. Для упрощения анализа и последующих расчетов введем виртуальные связи r_{12} и r_{21} .



Участки молекулы, соответствующие длинам r_{12} и r_{21} , являются жесткими. Углы между ними Φ_1 и Φ_2 равны 150° . Величина $r_{12}=(16,58\pm 0,01)$ Å соответствует длине составного повторяющегося звена полиимida ПМБ,

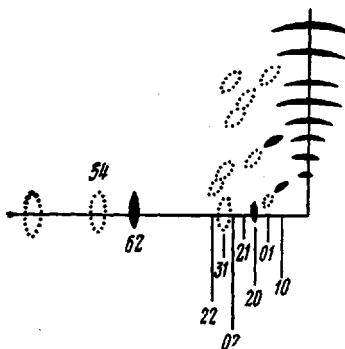


Рис. 1. Схема большеугловой рентгенограммы волокон из ДФТБ

а величина r_{21} равна $(4,29\pm 0,01)$ Å, что было определено в работе [1]. Для плоской *цис*-конформации цепи имеем

$$c' = r_{12} - r_{21} \cos \Phi \quad (1)$$

Подставляя сюда значения входящих величин, получим $c'=(20,29\pm 0,02)$ Å, что хорошо согласуется с экспериментальным значением c' .

Возможно, что для ДФТБ характерна конформация типа «коленчатого вала»: все участки r_{12} направлены вдоль оси волокна, но углы внутреннего вращения вокруг виртуальной связи r_{12} могут принимать ряд неравных значений; наиболее короткой является *цис*- и наиболее вытянутой — *транс*-конформация при неизменности величины c' .

В случае *цис*-конформации в период c входит два составных повторяющихся звена, что должно приводить к удвоению числа слоевых линий. В случае *транс*-конформации с участками r_{12} , параллельными осям волокна, угол между осями молекулы и волокна равен $\sim 6^\circ$, что может приводить к некоторому сдвигу столбцов рефлексов ($h=\text{const}$, $k=\text{const}$) вдоль меридионального направления в противоположные стороны выше и ниже экватора рентгенограммы; подобное явление наблюдалось ранее для полимида ПФГ [2].

Для рентгенограммы ДФТБ характерно наличие четких меридиональных рефлексов, диффузных экваториальных и небольшое число очень размытых рефлексов типа hkl . Такие рентгенограммы свидетельствуют о большой искаженности кристаллической решетки ДФТБ, что может быть связано с необходимостью упаковки цепей с несколькою различной конформацией.

Из-за размытости рефлексов невозможно утверждать или отрицать наличие удвоения числа слоевых линий и смещения столбцов рефлексов на рентгенограммах.

Вывод формулы для коэффициента податливости цепи. Выведем формулу для коэффициента податливости, γ , цепи ДФТБ, находящейся в *цис*-конформации. При этом отметим, что даже для другого крайнего случая, *транс*-конформации, коэффициент податливости будет практически таким же, так как угол между осью молекулы и осью текстуры (вдоль которой действует растягивающая сила) очень мал ($\sim 6^\circ$). Таким образом, проведенная ниже оценка γ в равной степени справедлива при наличии других конформаций цепи (в кристаллитах) с той же величиной c' .

Продифференцировав уравнение (1) и подставив значения входящих в него параметров, получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c'}{\partial r_{12}} &= 1; & \frac{\partial c'}{\partial r_{21}} &= -\cos \Phi = \pm 0,866 \\ \frac{\partial c'}{\partial \Phi} &= r_{21} \sin \Phi = 1,07 \cdot 10^{-10} \text{ м} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Запишем выражение энергии деформации звена при растяжении вдоль оси цепочки

$$V = \frac{1}{2} [k_{12}\Delta r_{12}^2 + k_{21}\Delta r_{21}^2 + 2H(\Delta \Phi)^2], \quad (3)$$

где k_{12} и k_{21} — линейные жесткости участков r_{12} и r_{21} , а H — жесткость углов Φ .

Из уравнения (3) получим:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial r_{12}} &= \frac{\partial V}{\partial c'} \frac{\partial c'}{\partial r_{12}} = f \frac{\partial c'}{\partial r_{12}} = k_{12}\Delta r_{12} \\ \frac{\partial V}{\partial r_{21}} &= f \frac{\partial c'}{\partial r_{21}} = k_{21}\Delta r_{21} \\ \frac{\partial V}{\partial \Phi} &= f \frac{\partial c'}{\partial \Phi} = 2H\Delta \Phi \end{aligned} \right\}. \quad (4)$$

где $f = \frac{\partial V}{\partial c'}$ — сила, приложенная к цепи.

Общая деформация цепи равна

$$\Delta c' = \frac{\partial c'}{\partial r_{12}} \Delta r_{12} + \frac{\partial c'}{\partial r_{21}} \Delta r_{21} + \frac{\partial c'}{\partial \Phi} \Delta \Phi \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) получим

$$\gamma_{\text{ДФТВ}}^p = \frac{\Delta c'}{f} = \frac{1}{k_{12}} \left(\frac{\partial c'}{\partial r_{12}} \right)^2 + \frac{1}{k_{21}} \left(\frac{\partial c'}{\partial r_{21}} \right)^2 + \frac{1}{2H} \left(\frac{\partial c'}{\partial \Phi} \right)^2 \quad (6)$$

Первое слагаемое в уравнении (6) обусловлено растяжением участка r_{12} , второе – растяжением участка r_{21} , третье – деформацией углов Φ_1 и Φ_2 .

Величины $\frac{1}{k_{12}} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ м/н}$ и $\frac{1}{k_{21}} = 0,80 \cdot 10^{-2} \text{ м/н}$ были получены на-
ми в работе [1].

Величины производных, входящих в уравнение (6), также известны (уравнение 2).

Таким образом, экспериментально определив коэффициент γ , можно оценить константу H деформации виртуального угла Φ_1 (или Φ_2).

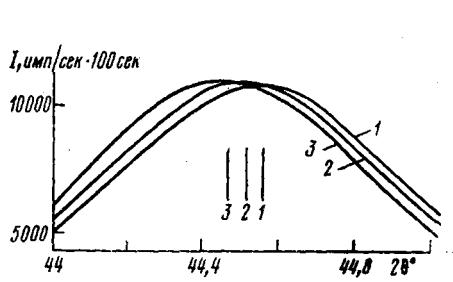


Рис. 2

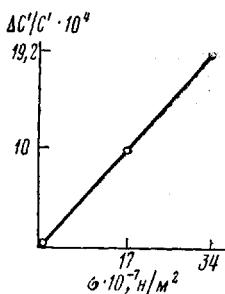


Рис. 3

Рис. 2. Смещения меридионального рефлекса (по которому проводили основные измерения) под действием внешней нагрузки, приложенной к волокну $\sigma = 0$ (1); $17 \cdot 10^7$ (2); $34 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$ (3)

Рис. 3. Зависимость $\Delta c'/c'$ от приложенного к волокну напряжения

Экспериментальная оценка податливости цепи и жесткости решетки. Для определения E_k в основном использовался меридиональный рефлекс, наблюдающийся под углом $2\theta = 44,5^\circ$; для цис-конформации это рефлекс 00.20. Контрольные измерения проводили на рефлексе 00.14. Смещения рефлекса под действием нагрузки показаны на рис. 2, а на рис. 3 – относительные изменения величины c' в зависимости от приложенного напряжения.

Значение E_k для ДФТБ равно $18 \cdot 10^{10} \text{ н/м}^2$. Податливость связана с модулем Юнга соотношением

$$\gamma = \frac{c'}{E_k S_m} \quad (7)$$

Подставляя в уравнение (7) численные значения, получим

$$\gamma_{\text{ДФТВ}}^p = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ н/м} \quad (8)$$

Подставляя в уравнение (6) $\gamma_{\text{ДФТВ}}$; $1/k_{12}$ и $1/k_{21}$, получим: $H = 2,3 \cdot 10^{-18} \text{ н} \cdot \text{м/рад}$.

Этим значением мы будем впоследствии пользоваться для расчетов других полимеров. Подчеркнем, что деформация виртуального угла Φ_1 (и Φ_2) происходит в плоскости бензольного кольца.

Жесткость кристаллической решетки ДФТБ вдоль оси цепи (характеризуемая E_k) и жесткость отдельной молекулы в решетке (характеризуемая силой f , необходимой для растяжения цепи на 1%; $f \approx 4,2 \cdot 10^{-10} \text{ н}$)

примерно на 20% ниже, чем жесткость полиимидов со стержневидными цепями [1]. Снижение жесткости обусловлено введением «шарнирной» связи в диангидридную компоненту, что приводит к появлению третьего слагаемого в правой части уравнения (6). Вклад этого слагаемого в общую податливость цепи составляет около 20%.

Конформация цепи несильно отличается от «стержневидной». Расстояния между прямолинейными участками цепи и ее осью невелики; поэтому плечи моментов сил, деформирующих виртуальные углы Φ_1 и Φ_2 , также невелики. Кроме того, сама константа деформации углов Φ_1 и Φ_2 больше, чем константы деформации обычных валентных углов. Таким образом, модуль упругости E_k хотя и меньше, чем E_h для стержневидных полиимидов, однако сохраняет высокое абсолютное значение.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалев, В. Н. Волосагов, Н. Р. Прокопчук, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1976, № 5, 771.
2. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 1199, 1972.

УДК 541(64+24+15)

ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА, АДСОРБИРОВАННОГО НА АЭРОСИЛЕ, ПУТЕМ АНАЛИЗА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ

Брук М. А., Юницкая Е. Я., Илюмников А. Л.,
Величко Т. Т.

Как указывалось в работе [1], полимеризация адсорбированных мономеров является достаточно сложным процессом, протекающим при быстро изменяющихся по ходу процесса кинетических параметрах.

Изучение молекулярных характеристик полимеров на различных стадиях полимеризации может дать важную информацию о начале проявления этих изменений. Исследования такого рода до настоящего времени по существу не проводились.

Методика подготовки таблеток аэросила, проведения γ -облучения и полимеризации винилацетата (ВА) была такой же, как описано в работе [2]. Аэросил прокаливали в вакууме при 400°. После облучения таблетки аэросила с ПВА откачивали в вакууме для удаления непрореагированного мономера и обрабатывали 45%-ной плавиковой кислотой в течение 30 мин. для растворения аэросила. Полимер собирали, растворяли в ацетоне, раствор фильтровали через стеклянные фильтры, выпаривали при комнатной температуре; полимер сушили в вакууме до постоянного веса.

Средневесовые молекулярные массы образцов ПВА определяли методом светоотражения на нефелометре Fica 50 при вертикально поляризованном падающем свете ($\lambda_0=546$ нм, 25°). Растворы ПВА в метилэтилкетоне (МЭК) очищали от пыли центрифугированием при 20 000 g в течение 1–2 час., а растворитель фильтровали через стеклянный фильтр G-5. Значение инкремента показателя преломления растворов ПВА в МЭК, измеренное на дифференциальном рефрактометре, составляло 0,092 ml/g ($\lambda_0=546$ нм).

Средневесовые молекулярные массы определяли на мембранным осмометре Knauer с мембранными Sartorius № 11539. Измерения проводили в толуоле при 37°.