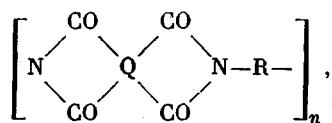


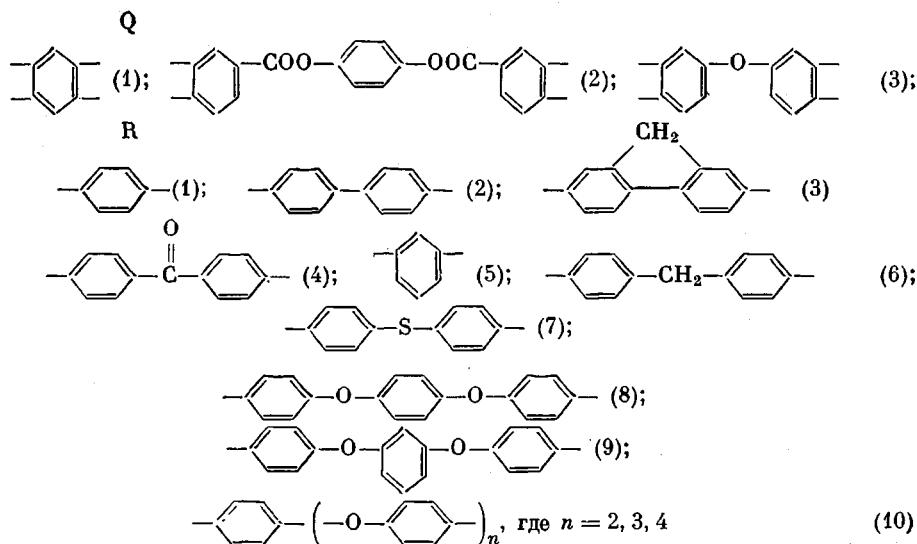
ОПТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИАРИМИДОВ

Сидорович А. В., Струнников А. Ю.

В полиимidaх, полиэфириимидах и полiamidoимидах нами было ранее обнаружено существование специфического надмолекулярного квазикристаллического состояния, обусловленного эффектом самоупорядочения, который присущ этому классу полимеров. Значительной предварительной упорядоченностью объясняется возникновение коноскопических фигур и легкая кристаллизуемость большинства полимеров этого класса [1]. Квазикристаллическое состояние на оптическом масштабном уровне обнаружено как у кристаллизующихся, так и у некристаллизующихся полимеров. Исследованные нами полимеры имели в имидной форме строение



где Q — составляющая диангидридной компоненты; R — диаминная компонента. Значения Q и R приведены ниже.



Цель настоящей работы — предложить и обосновать модель надмолекулярного строения полiamidoimiда, объясняющую существование квазикристаллического состояния на оптическом масштабном уровне.

Рентгенографические данные указывают на возникновение упорядоченности уже на стадии полiamidokислоты (первая стадия двустадийного способа получения полiamidoimiда). Доказательством этого является обнаружение на этой стадии периода идентичности, свидетельствующее о том, что произошла агрегация. Конформации макромолекул в агрегатах меняются от вытянутых до слабо свернутых [2].

Теоретические расчеты [3] показывают, что агрегаты из таких макромолекул с данной конформацией должны давать на оптическом масштабном уровне коноскопические фигуры, характерные для оптически отрицательного двухосного кристалла (рис. 1, в).

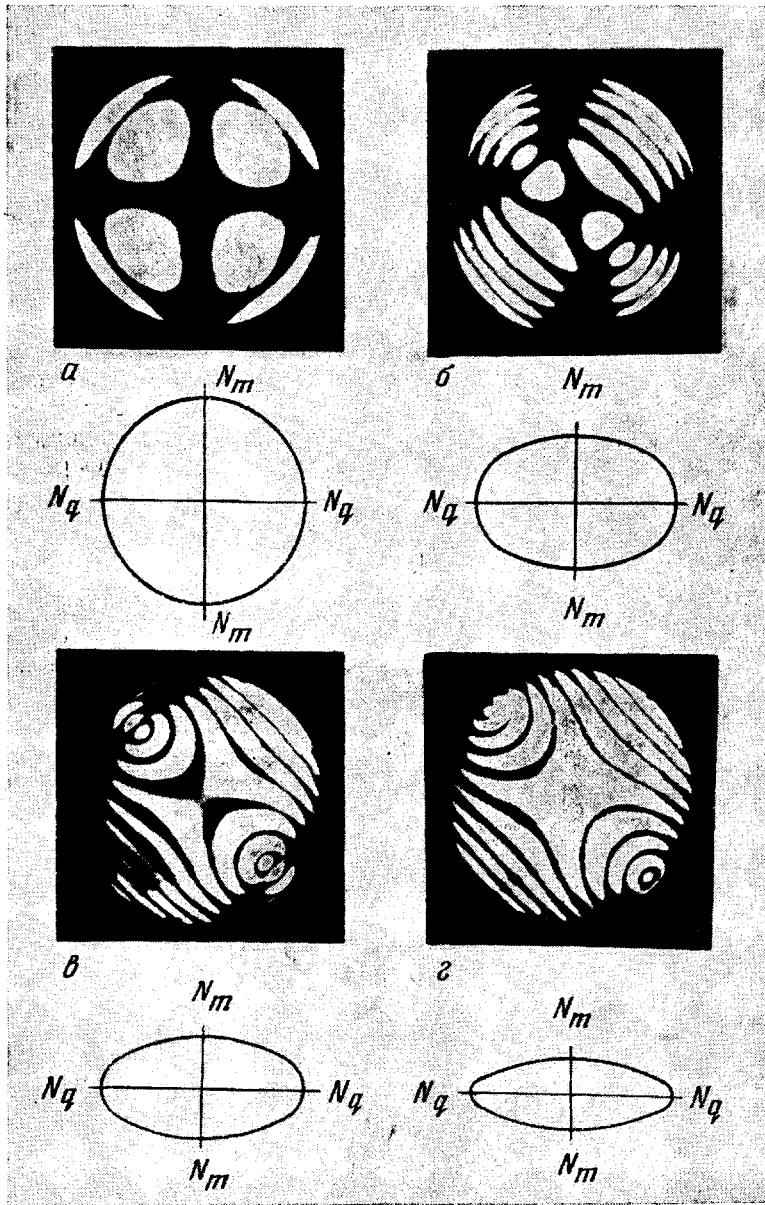


Рис. 1. Коноскопические фигуры и соответствующие им сечения (N_q , N_m) усредненных эллипсоидов поляризуемостей, полученные при различных величинах ориентирующего напряжения: $\sigma=0$ (а), 10 (б), 50 (в), 100 kG/cm^2 (г)

На опыте наблюдалось, что ненапряженные исходные [1] пленки дают коноскопическую фигуру, характерную для оптически отрицательного одноосного кристалла (рис. 1, а), оптическая индикатриса которого приведена на рис. 2, б. Приложение незначительного механического напряжения ($\sigma=1 \text{ kG}/\text{cm}^2$) меняет характер наблюдаемой коноскопической фигуры: крест при вращении столика микроскопа начинает распадаться на гиперболы (рис. 1, б), что свидетельствует о том, что эллипсоиды поляризуемостей отдельных агрегатов макромолекул в действительности являются трехосными (рис. 2, а).

Наличия трехосного эллипсоида поляризуемостей у отдельного агрегата макромолекул и у самих макромолекул само по себе недостаточно

для того, чтобы наблюдать коноскопическую фигуру соответствующего вида на образце в целом. Для этого необходима взаимная корреляция в расположении эллипсоидов поляризумостей отдельных агрегатов. Анализ коноскопических фигур говорит о том, что оси N_p трехосных эллипсоидов поляризумостей отдельных агрегатов макромолекул полимеров исследованного класса (рис. 2, *a*) направлены перпендикулярно поверхности пленки. Две другие оси (N_q и N_m) лежат в плоскости пленки. Если ориентации нет, то эти оси ориентированы хаотически и наблюдаются коноскопические фигуры, характерные для одноосного кристалла (рис. 1, *a*). Накладывание ориентирующего поля приводит к определенной корреляции между осями, лежащими в плоскости пленки, трехосных эллипсоидов

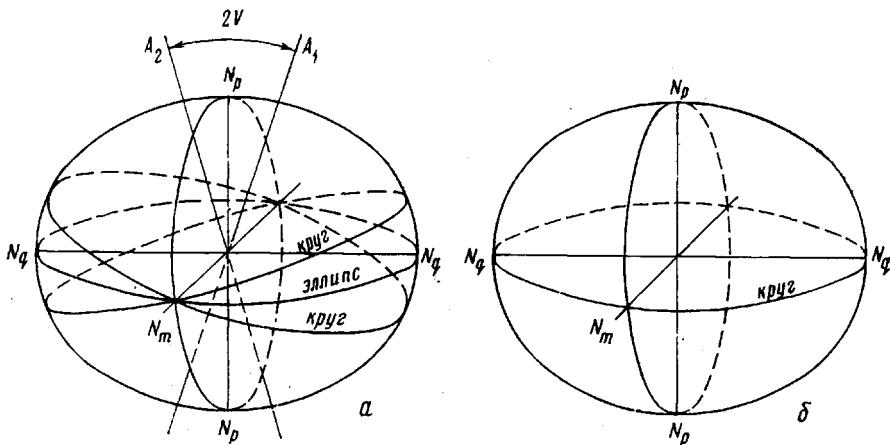


Рис. 2. Оптические индикаторы оптически отрицательных кристаллов:
а — двухосного (трехосный эллипсоид поляризумостей); *б* — одноосного (двоихосный эллипсоид поляризумостей)

поляризумостей отдельных агрегатов, что и позволяет обнаружить истинный характер картин.

Существенным является то, что при одноосной вытяжке образцов наблюдается только количественное изменение коноскопических картин. Изменение величины ориентирующей нагрузки от 0 до 100 кГ/см², сопровождающееся удлинением образцов на 5–50% от первоначальной длины, приводило только к увеличению угла $2V$ между оптическими осями A_1 и A_2 (рис. 2, *a*), как видно из рис. 1. Отсутствие качественных изменений при вытяжке свидетельствует о том, что по мере увеличения ориентирующего напряжения и степени вытяжки уменьшается только угол разориентации осей макромолекул. Причем агрегаты макромолекул поворачиваются в плоскости пленки, не вращаясь вокруг продольной оси и не изменяя своего внутреннего строения.

Это можно объяснить вытянутостью конформаций макромолекул, большой величиной агрегатов, ими образованных, и прочностью этих агрегатов. По этим причинам вытяжка не приводит к изменению конформаций макромолекул и межмолекулярной укладки внутри агрегатов.

Эта точка зрения подтверждается рентгенографическими данными. Наличие плоскостной текстуры у полиаримидов отмечалось нами уже ранее [4], а также наблюдалось в этой работе. Круговые рефлексы, соответствующие периоду идентичности, при ориентации переходят в дуги на меридиане, не изменяя своего положения. Причем угол разориентации осей макромолекул составлял всего 10–12° уже при степенях вытяжки $\lambda=1,1-1,2$, где $\lambda=\lambda_k/\lambda_0$, λ_0 и λ_k — начальная и конечная длина образцов. Кроме того, как правило, на рентгенограммах отсутствовало аморфное гало.

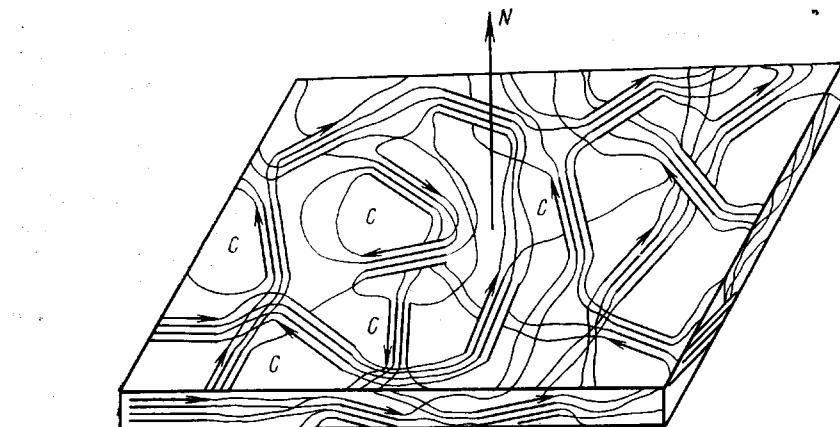


Рис. 3. Модель надмолекулярного строения пленок полиаримидов, объясняющая их оптические свойства. N — нормаль к плоскости пленки



Рис. 4. Коноскопическая фигура, полученная на стопе из четырех ориентированных пленок

Оптические свойства полимеров исследованного класса могут быть объяснены фибрillярной моделью надмолекулярного строения этих полимеров, согласно которой пленки полимеров содержат большое число агрегатов выпрямленных макромолекул, ориентированных в плоскости пленки. Эти агрегаты имеют вытянутую форму, причем максимальный линейный размер наблюдается вдоль направления осей макромолекул (рис. 3). Угловое распределение агрегатов в плоскости пленки определяет степень плоскостной анизотропии пленки. Изотропное распределение приводит к коноскопической фигуре одноосного кристалла, а анизотропное — к коноскопической фигуре, характерной для двухосного кристалла. Таким

образом, во всех случаях мы имеем дело с коноскопической фигурой, являющейся результатом усреднения по всем агрегатам. Максимум анизотропии должен наблюдаться при полной ориентации агрегатов макромолекул.

Для подтверждения модели, приведенной на рис. 3, был сделан следующий контрольный опыт. Предварительно ориентированный образец был разрезан на четыре части. Затем эти части были сложены друг на друга стопкой, причем оси ориентации отдельных отрезков располагались через равные промежутки и моделировали изотропное распределение агрегатов макромолекул в пленке. Коноскопическая фигура, наблюдавшаяся в точке пересечения всех отрезков, приведена на рис. 4. Как видно из рисунка (ср. рис. 1, а и рис. 4), эта фигура подобна коноскопической фигуре, наблюдавшейся на неориентированном образце. Различия обусловлены конечным числом наложенных отрезков.

Коноскопические фигуры двухосного кристалла наблюдались на пленках из полиэтилентерефталата [5]. Авторы обусловливали их появление возникновением текстуры в кристаллическом состоянии. В исследованных нами случаях коноскопические фигуры двухосного кристалла возникали и при отсутствии кристаллического состояния. Поэтому мы связываем существование наблюдавшихся коноскопических фигур с мезофазностью нематического типа и плоскостной ориентацией образовавшихся агрегатов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сидорович, А. В. Кенаров, А. Ю. Струнников, В. П. Стадник, Докл. АН СССР, 237, 156, 1977.
2. А. В. Сидорович, Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Ю. С. Надежин, В. К. Лаврентьев, А. В. Кенаров, А. Ю. Струнников, В. П. Стадник, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, т. 5, Ташкент, 1978, стр. 113.
3. А. В. Кенаров, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A18, 1945, 1976.
4. A. V. Sidorovich, M. M. Kotov, E. V. Kuvshinsky, V. N. Nikitin, N. A. Adrova, Yu. G. Baklagina, N. V. Mikhailova, J. Polymer Sci., 12, 1375, 1974.
5. М. Михайлов, Ив. Бонев, Е. Недков, Изв. Болгарской АН, серия химич., 10, 74, 1978.

УДК 541.64:539.3

К ВОПРОСУ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДЛИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМИРУЕМОСТИ ПЕНОПЛАСТОВ

Шамов И. В., Брандман Г. С., Тараканов О. Г.

Жесткие пенопласты получают все более широкое применение как конструкционные материалы. Для оценки несущей способности конструкций и сооружений из них необходимо выбрать подходящие методы испытаний, на основании которых можно было бы прогнозировать характер их длительной деформируемости.

В настоящее время для прогнозирования длительной деформируемости полимерных материалов широко используется метод температурно-временной и напряженно-временной аналогий [1]. Поскольку пенопласты представляют собой полимерные материалы с явно выраженной физической неоднородностью, заключающейся в чередовании твердой и газообразной фаз, очевидно нельзя автоматически переносить на них положительный опыт применения указанных выше методов для монолитных образцов полимеров.