

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXII

1980

№ 9

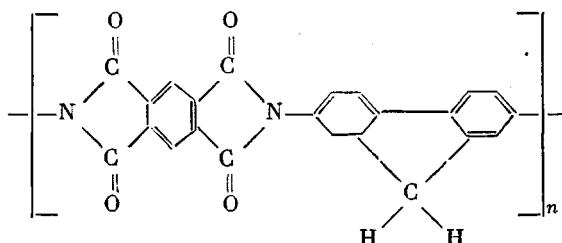
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.2:547.553.1

УПРУГОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И СТРУКТУРА ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ И 2,7-ДИАМИНОФЛУОРЕНА

Гинзбург Б. М., Магдалёв Е. Т., Волосатов В. Н.,
Туйчиев Ш.

В данной работе проведено исследование взаимосвязи структуры и упругости кристаллической решетки полииамида на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и 2,7-диаминофлуорена (ПМФ). Химическая формула составного повторяющегося звена *



Исследование проводили рентгенографическими методами, используя в качестве объектов высокоориентированные волокна **. По смещению больших угловых мериодиональных рефлексов определяли модуль упругости E_k кристаллической решетки вдоль c -оси, совпадающей с осью текстуры (волокна). Более детально методика измерений E_k описана в работе [2].

На малоугловых рентгенограммах волокон не обнаружено заметного диффузного рассеяния, что свидетельствует об отсутствии в волокнах микропор размером 100–300 Å (верхняя цифра определяется разрешающей способностью применявшейся малоугловой камеры). Плотность волокон ($\rho=1,51 \text{ Г/см}^3$) [3] оказалась близкой к плотности кристаллической решетки ($1,62 \text{ Г/см}^3$), что свидетельствует об отсутствии большого количества пор и других неоднородностей макроскопических размеров. Аналогичные выводы о незначительном количестве микро- и макропор можно сделать относительно волокон из стержневидных полииамидов, исследовавшихся в работе [2]. Таким образом, получены дополнительные аргументы в пользу главного предположения, лежащего в основе всех определений E_k , о равенстве напряжений на образце и на кристаллитах [4].

После того, как мы убедились, что по всем достаточно сильным меридиональным рефлексам (наблюдали 7 порядков) получаются примерно одинаковые значения E_k , для наиболее тщательных измерений был выбран рефлекс, находящийся под углом $2\theta=44,4^\circ$ ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение).

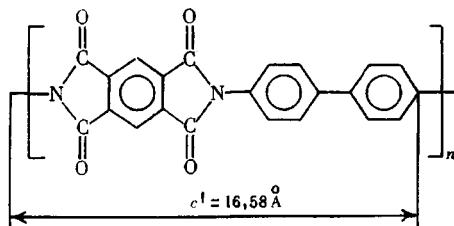
На рис. 1 представлены некоторые кривые, демонстрирующие смещение контуров рефлекса при упругом растяжении волокон, а на рис. 2 вычисленная по этим данным зависимость относительного увеличения c' (длины проекции составного повторяющегося звена на ось текстуры) от приложенного напряжения σ . По наклону прямой на рис. 2 определено значение E_k .

* Термин «составное повторяющееся звено» рекомендован ИЮПАК [1].

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

Это значение ($(26 \cdot 10^3 \pm 1 \cdot 10^3 \text{ кГ/мм}^2)$) оказалось очень высоким, таким же, как значения E_κ для ПЭ, ПВС [3] и полиимидов со стержневидной конформацией цепей [2]. Очевидно, конформация цепи ПМФ незначительно отличается от стержневидной.

Рассмотрим конформацию цепи более детально. Составное повторяющееся звено ПМФ сходно по структуре с составным повторяющимся звеном полиимida на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и бензидина (ПМБ)



Замена двух бензольных колец в ПМБ на флуореновый цикл в ПМФ приводит к уменьшению c' до $16,31 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Уменьшение c' может быть вызвано либо сокращением длины СС-связи между бензольными ядрами, либо «изломом» макромолекулы вблизи этой связи. Если считать, что «из-

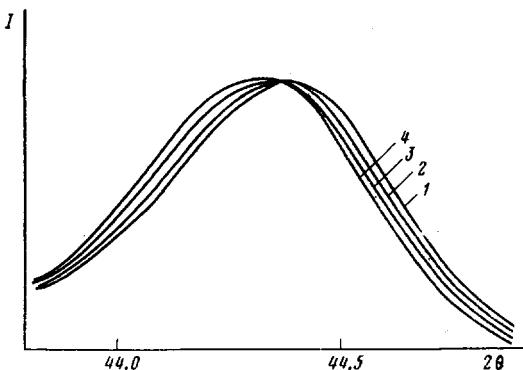


Рис. 1. Смещения меридиональных большеугловых рефлексов ($\text{Cu } K\alpha$ -излучение; $2\theta=44,4^\circ$) при упругом растяжении волокон из ПМФ; $\sigma=0$ (1), $12,2$ (2); $24,8$ (3); $37,0 \text{ кГ/мм}^2$ (4)

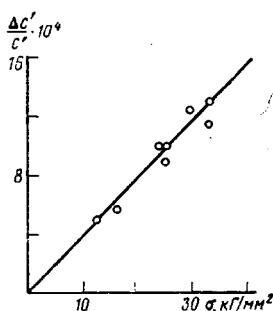
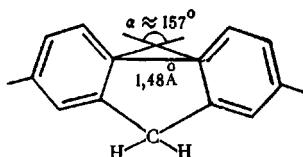


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения решетки $\Delta c'/c'$ от напряжения, приложенного к волокну

лома» нет и молекула остается стержневидной, то длина СС-связи должна уменьшиться до $\sim 1,20 \text{ \AA}$; поскольку длина даже тройной СС-связи составляет $1,20 \text{ \AA}$, то вряд ли можно ожидать столь сильного сокращения СС-связи во флуореновом цикле. Кроме того, согласно лит. данным [5], строение плоской флуореновой молекулы таково



Длина СС-связи между бензольными ядрами во флуорене составляет, как и в ПМБ, $1,48 \text{ \AA}$. Однако имеется «излом»; угол α составляет не 180° , а $157 \pm 1^\circ$.

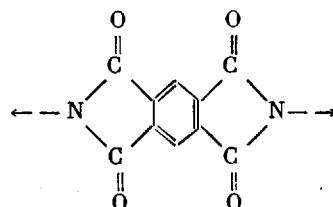
Наличие «излома» в полимерной молекуле приводит к тому, что в период идентичности c входит минимум два составных повторяющихся зве-

на. Если для двух звеньев рассчитать угол излома, необходимый для сокращения c' от 16,58 Å (в случае ПМБ) до 16,31 Å (в случае ПМФ), то в хорошем соответствии со строением низкомолекулярного флуорена получим $\alpha \approx 157^\circ$. Наличие излома подтверждается рентгенографически [6].

Нами было показано, что рефлексы на большиеугловых рентгенограммах ПМФ хорошо индицируются, если принять, что элементарная ячейка является орторомбической с параметрами: $a=5,68 \pm 0,02$ Å; $b=8,43 \pm 0,04$ Å; $c=32,6 \pm 0,02$ Å. Через элементарную ячейку проходят две молекулы. Определив площадь S , приходящуюся на 1 молекулу в сечении, перпендикулярном c -оси, можно оценить податливость составного повторяющегося звена цепи в решетке

$$\gamma = c'/E_k \cdot S \approx 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}/\text{дин}$$

Податливость диангидридного пиромеллитового фрагмента



была определена ранее [2] ($\gamma_d = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}/\text{дин}$).

Принимая аддитивную схему для податливости повторяющегося звена, получим значение податливости флуоренового цикла $\gamma_\phi = \gamma - \gamma_d \approx 0,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}/\text{дин}$. Значение γ_ϕ заметно меньше, чем податливость бензидинового фрагмента (benzidine fragment) в ПМБ, $\gamma_b = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}/\text{дин}$, что, по-видимому, обусловлено увеличением жесткости перемычки между бензольными ядрами.

Таким образом, вытянутость конформации цепи ПМФ, ее близость к «стержневидной», а также повышенная жесткость молекулы в местах «излома» определяют высокие значения E_k .

Значения модуля упругости самих волокон также велики [3] ($E_0 \approx 13 \cdot 10^3 \text{ кГ}/\text{мм}^2$). На меридиане малоугловых рентгенограмм имеется лишь весьма слабое рассеяние, отдаленно похожее на рефлекс, что по-видимому обусловлено большой долей проходных внутрифибриллярных цепей и объясняет высокие значения E_0 .

Авторы признательны Л. Г. Казарян за съемку фоторентгенограмм и обсуждение некоторых результатов работы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
25 V 1979

Литература

- Основные определения терминов, относящихся к полимерам, Высокомолек. соед., A20, 1167, 1978.
- Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалев, В. Н. Волосатов, Н. Р. Прокопчук, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1976, № 5, 771.
- Н. Р. Прокопчук, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1977.
- I. Sakurada, K. Kaji, J. Polymer Sci., C 31, 57, 1970.
- Справочник химика, Госхимиздат, 1962, стр. 374.
- И. С. Милевская, А. В. Сидорович, Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, В. К. Лаврентьев, Н. Р. Прокопчук, Ж. структ. химии, 19, 103, 1978.