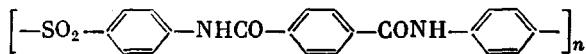


СТРУКТУРА И УПРУГОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДА

*Гинзбург Б. М., Магдалёв Е. Т., Волосатов В. Н.,
Федорова Р. Г., Щетинин А. М., Френкель С. Я.*

Полисульфонамиды (ПСА) используются для получения термостойких волокон [1–3]. Для ПСА с техническим названием «сульфон-Т» химическая формула составного повторяющегося звена такова



В данной работе методами большеугловой рентгенографии определяли структуру и упругость кристаллической решетки указанного ПСА.

Исследовали высокоориентированные волокна. Методика получения волокон описана в работе [3]. Фоторентгенограммы снимали в камере РКБ-86а. Положение меридиональных рефлексов уточняли на дифрактометре «ДРОН-1,5».

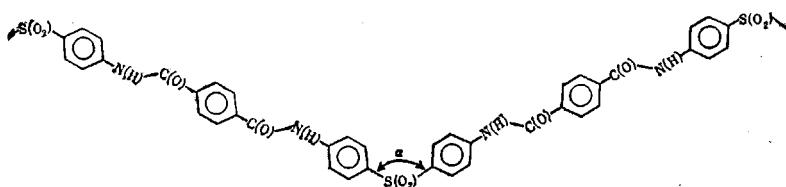
Основные методические принципы измерений упругости кристаллических решеток описаны, например, в работе [4]. Детали методики, применяемой нами, изложены в работе [5]. Во всех рентгенографических опытах использовали $\text{Cu K}\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni.

На рентгенограмме ПСА (рис. 1) наблюдается 31 независимый рефлекс. Все рефлексы индицируются, если принять решетку гексагональной с параметрами $a=18,84 \pm 0,01$, $c'=15,45 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (проекция составного повторяющегося звена на ось волокна). Площадь поперечного сечения ячейки $S_{\text{пп}}=307,3 \pm 0,5 \text{ \AA}^2$.

В расчете на длину c' объем ячейки $V=4748 \pm 14 \text{ \AA}^3$. Молекулярный вес составного повторяющегося звена $M=378 \text{ а.е.м.}=627,6 \cdot 10^{-24} \text{ г}$. Макроскопическая плотность для различных образцов ПСА меняется от 1,185 до $1,205 \text{ г}/\text{см}^3$ [2]. Из этих значений макроскопической плотности получается, что в объеме V содержится 9 составных повторяющихся звеньев. Плотность кристаллитов, рассчитанная по приведенным выше параметрам ячейки, $\rho_{\text{к}}=1,19 \pm 0,01 \text{ г}/\text{см}^3$.

На меридиане большеугловых рентгенограмм имеются только рефлексы четных слоевых линий, что свидетельствует о существовании винтовой оси 2/1 в ячейке. Совершенно очевидно, что эта ось связана с наличием атома серы в составных повторяющихся звеньях.

Ниже представлена схема наиболее вытянутой конформации цепи ПСА.



Согласно стереохимическим данным [6], длина виртуальных связей, соединяющих атомы серы, составляет $19,3-19,6 \text{ \AA}$; угол между этими связями (при наблюдаемом периоде $c=30,89 \pm 0,03 \text{ \AA}$) составляет $\approx 106^\circ$. Тогда, если реализуется наиболее вытянутая конформация, валентный угол около атома серы $\alpha \approx 94^\circ$.

Последняя величина представляется слишком малой, так как, по имеющимся в литературе данным, указанный угол при атоме серы близок к тетраэдрическому [7]. Если действительно принять этот угол равным $109-110^\circ$, то для наиболее вытянутой конформации $c \approx 34-35 \text{ \AA}$, что намного превышает экспериментально наблюдаемую величину. Следовательно, конформация цепи сильно свернута. Об этом же, как будет видно ниже, свидетельствуют измерения упругости кристаллической решетки.

Модуль упругости кристаллической решетки вдоль c -оси ($E_c = -1/S_{33}$) определяли по смещению всех достаточно сильных меридиональных рефлексов, т. е. рефлексов на второй, четвертой и двенадцатой слоевых линиях, а по одновременному смещению экваториального рефлекса 300 определяли величину S_{13} . Здесь S_{33} и S_{13} — обозначения элементов тензора податливости. Направление оси волокна или c -оси, обозначаемое направлением 3, совпадает также с направлением оси макромолекул в решетке; направление, обозначаемое цифрой 1, совпадает с направлением a -оси; S_{13} — податливость решетки в направлении 1 при растяжении в направлении 3. Отношение $v = S_{13}/S_{33}$ представляет собой продольный коэффициент Пуассона.

По всем использованным меридиональным рефлексам получали практически одинаковые значения E_c и S_{13} , а также характер их зависимости от приложенного напряжения σ .

До сих пор в литературе, насколько нам известно, не сообщалось о таких «мягких» решетках вдоль полимерной цепи, как кристаллическая решетка ПСА. Ввиду уникальности рассматриваемого случая на рис. 2 представлены все серии экспериментальных кривых, по которым определяли значения E_c и v . Смещения меридиональных рефлексов под действием внешней нагрузки достигали иногда 3° .

На рис. 3 представлены деформационные кривые образца в целом и кристаллической решетки вдоль оси волокна. Кривые в обоих случаях носят S-образный характер и практически совпадают. Отсюда следует, что волокна из ПСА обладают таким же модулем упругости E_0 , что и кристаллическая решетка. На разных участках деформационной кривой модули упругости E_0 и E_c несколько менялись, но в среднем $E_c \approx E_0 = 3,0 \pm 0,6 \text{ Гн/м}^2$ (или 300 кГ/мм^2).

Для полииамида ПМ (на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и диаминодифенилоксида) основная конформация цепи в кристаллической решетке близка к конформации транс-зигзага, причем длина «прямолинейных» участков зигзага очень велика и составляет $\sim 17,8 \text{ \AA}$ (для сравнения, у ПЭ $1,54 \text{ \AA}$); последнее обстоятельство обусловливает довольно низкое значение E_c для полииамида ПМ ($1200-2400 \text{ кГ/мм}^2$) [8, 9].

В случае ПСА длина «прямолинейных» участков того же порядка, что и в ПМ ($19,31 \text{ \AA}$), однако величина E_c значительно меньше; дополнительное уменьшение E_c может быть обусловлено свернутостью конформации цепи и сравнительно легким вращением вокруг связей CN или C(O)C внутри самих стержневидных участков.

Зная параметры элементарной ячейки ПСА, получали коэффициент податливости кристаллической решетки в расчете на одно составное

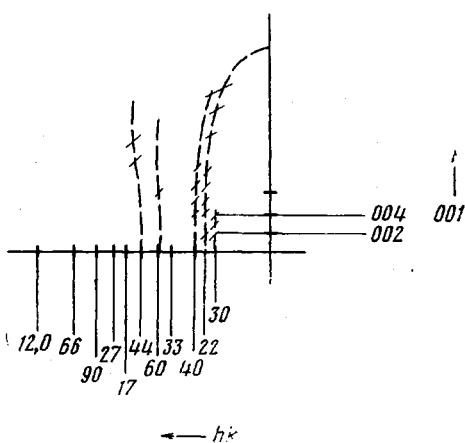


Рис. 1. Схема рентгенограммы волокна из ПСА («сульфон-Т») (ось волокна вертикальна)

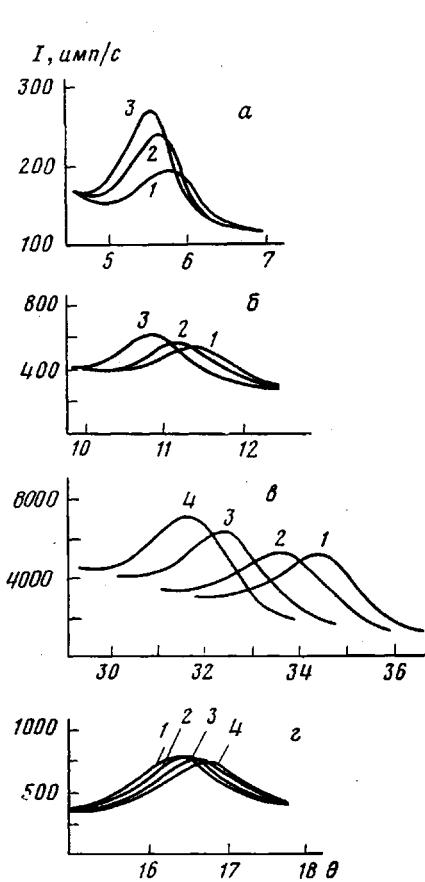


Рис. 2

Рис. 2. Смещение слоевых линий и экваториального рефлекса 300 под действием нагрузки вдоль оси волокна из ПСА:

вторая (а), четвертая (б) и двенадцатая (с) слоевые линии, 2 — рефлекс 300; 1 — $\sigma=0$ (а—с); 2 — 13,0 (а), 9,1 (б), 8,0 (с), 2,8 kG/mm^2 (с); 3 — 18,2 (а, б), 17,0 (с), 15,9 kG/mm^2 (с); 4 — 26,0 (с), 25,0 kG/mm^2 (с)

Рис. 3. Зависимость $\Delta c'/c'$ (точки) и относительной деформации образца ε (сплошная линия) от приложенного к волокну напряжения σ

Рис. 4. Зависимость $\Delta d_{300}/d_{300}$ от приложенного к волокну напряжения σ

повторяющееся звено

$$\gamma = \frac{c'}{E_3 S_m} = (310 \pm 50) \cdot 10^{-5} \text{ см/дин},$$

где S_m — площадь сечения кристаллической решетки поперек c -оси, приходящаяся на одну молекулу, и значение силы $f_{1\%}$, необходимой для растяжения цепи на 1%,

$$f_{1\%} = (0,10 \pm 0,02) \cdot 10^{-5} \text{ дин}$$

На рис. 4 изображена зависимость относительного уменьшения межплоскостного расстояния d_{300} от нагрузки, приложенной вдоль оси волокна. По данным рис. 4 получили $v_{1\%} = 0,23 \pm 0,05$.

Ранее коэффициенты Пуассона полимерных кристаллов определяли в ограниченном числе работ. В работе [10] для кристаллической решетки ПЭ были получены значения продольного коэффициента Пуассона, колеблющиеся (в зависимости от температуры отжига образцов) от 1,6 до 3,8;

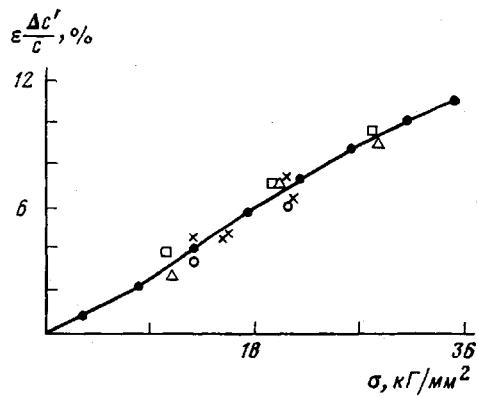


Рис. 3
 $\frac{\Delta d_{300}}{d_{300}} \cdot 10^3$

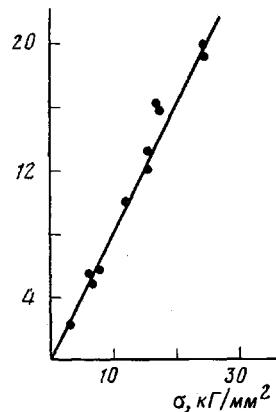


Рис. 4

такие высокие значения v наблюдали для ортогональных друг другу кристаллографических направлений поперек цепи (вдоль которых происходило сжатие решетки ПЭ), что, вообще говоря, не очень понятно с физической точки зрения, хотя вдоль некоторых направлений анизотропных тел высокие значения v в принципе могут иметь место. Для исследованного в данной работе ПСА величина v_{13} сравнима со значениями коэффициентов Пуассона для изотропных низкомолекулярных материалов (например, для металлов $v \approx 0,2-0,3$; следует подчеркнуть, что речь идет о макроскопической характеристике металлов как материалов, а не об их кристаллической решетке); эта величина v_{13} заметно ниже, чем опубликованные данные для ПЭ, что, очевидно, связано с исключительно низким значением модуля упругости E_3 в направлении цепей макромолекул ПСА.

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

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
17 VII 1979

Литература

1. Г. И. Кудрявцев, А. М. Щегинин, В кн. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна, под ред. А. А. Конкина, «Химия», 1978.
2. Г. И. Кудрявцев, Л. Ф. Балаклейцева, А. М. Щегинин, Л. В. Чикурин, Высокомолек. соед., А12, 2205, 1970.
3. Г. Соломон, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1970, № 4, 51.
4. I. Sakurada, K. Kaji, J. Polymer Sci., C 31, 57, 1970.
5. Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалев, В. Н. Волосатов, Н. Р. Прокопчук, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1976, № 5, 771.
6. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976.
7. M. G. Northolt, Europ. Polym. J., 10, 799, 1974.
8. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, Н. Д. Минькова, И. М. Старк, Механика полимеров, 1972, № 5, 771.
9. Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, Г. Палинкаш, О. Е. Прохоров, Ш. Туйчиев, Механика полимеров, 1972, № 6, 1014.
10. K. Miyasaka, K. Makishima, Chem. High Polymer, 23, 785, 1966.

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

Лебедев В. П., Мясникова М. П., Новикова Н. Б.,
Позамонтир А. Г., Шлыкова М. Н., Яновский Д. М.

Вязкоупругие и механические динамические свойства гомополимера и сополимеров винилиденхлорида (ВДХ) исследованы недостаточно. Известно, что поливинилиденхлорид обладает высокой кристалличностью и характеризуется низким значением механических потерь [1]. Путем сополимеризации ВДХ с различными мономерами можно значительно снизить его способность к кристаллизации и в широких пределах изменить термомеханические и другие свойства.

В данной работе исследована взаимосвязь механических динамических свойств со строением цепи и структурой сополимеров ВДХ с винилацетатом (ВА) и бутилакрилатом (БА).

Сополимеризацию проводили эмульсионным способом при 50° в аппаратах из нержавеющей стали. Мономеры: ВДХ по ГОСТ 11061-64; ВА по МРТУ 6-05-1183-69; БА по ТУ 01-2-254-73. Эмульгатор — натриевая соль алкилсульфоната, инициатор — персульфат аммония по ГОСТ 20478-75.

Механические динамические свойства полимеров, характеризующиеся коэффициентом механических потерь η и температурой максимума коэффициента механи-