

**ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И КОЭФФИЦИЕНТЫ
ПОДАТЛИВОСТИ ФРАГМЕНТОВ ПОЛИИМИДНЫХ ЦЕПЕЙ**

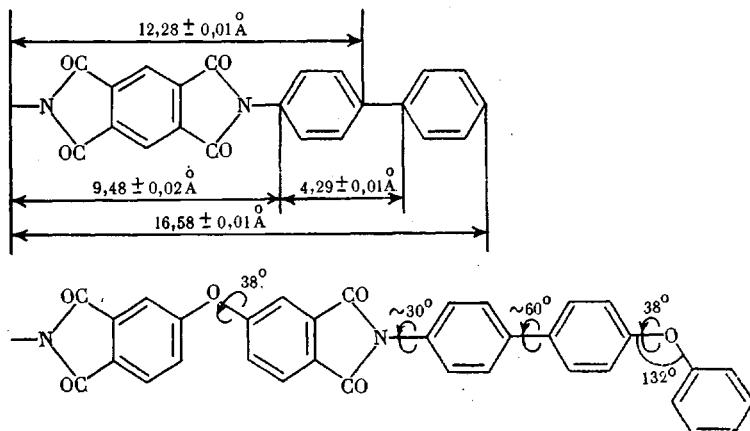
*Гинзбург Б. М., Магдалёв Е. Т., Волосатов В. Н.,
Френкель С. Я.*

В ряде работ нами исследовалась кристаллическая структура и упругие свойства кристаллических решеток в волокнах из ароматических полиимидов (ПИ) [1—4]. Рентгенографическим методом, особенно успешно успешно применявшимся в работах Сакурада с сотр. [5, 6], определяли модули упругости E_k кристаллических решеток ПИ вдоль направления цепей, значения силы $f_{1\%}$, необходимой для растяжения цепей в решетке на 1%, и значения коэффициентов податливости γ повторяющихся звеньев.

Благодаря наличию рядов ПИ, близких по химическому строению, появилась возможность определения геометрических параметров различных фрагментов цепей ПИ (линейных размеров, валентных углов и углов внутреннего вращения) с достаточно большой точностью, обусловленной прежде всего погрешностью измерений величины c' (длины проекции составного повторяющегося звена на ось волокна). Эта погрешность в большинстве случаев не превышала 0,01—0,08 Å, так как для большеугловых рентгенограмм волокон исследованных ароматических ПИ характерно наличие большого числа резких меридиональных рефлексов.

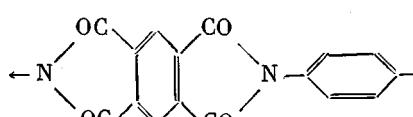
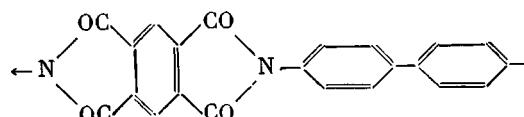
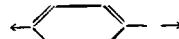
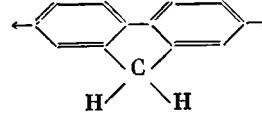
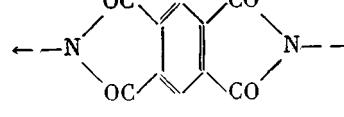
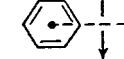
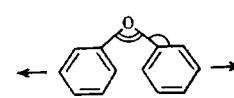
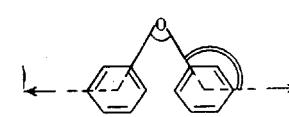
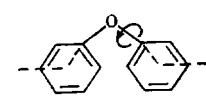
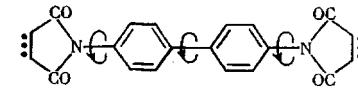
Так, в работе [1] были определены размеры диангидридного фрагмента пиromеллитовой кислоты и бензольного ядра со связью С—С. Аналогичным образом, расширяя круг исследованных ПИ, удалось определить геометрические параметры других фрагментов.

Далее, исследуя новые ПИ, мы получали хорошее согласие экспериментальных значений c' с рассчитанными, если при расчетах использовали размеры фрагментов, определенные ранее. Таким образом, система самосогласующихся данных подтверждала корректность экспериментальных оценок. Результаты определения геометрических параметров различных ПИ представлены ниже.



Подобная методология была использована нами при оценке податливости цепей ПИ. Наличие близких по химическому строению рядов ПИ позволило определить податливость отдельных фрагментов, входящих в их молекулы, что явилось принципиально новым аспектом структурно-

Значения податливости различных фрагментов цепей ПИ

Фрагмент, №	Строение фрагмента	Податливость
1		$2,4 \cdot 10^{-2}$ м/Н
2		$3,2 \cdot 10^{-2}$ м/Н
3		$0,8 \cdot 10^{-2}$ м/Н
4		$0,6 \cdot 10^{-2}$ м/Н
5		$\sim 0,9 \cdot 10^{-2}$ м/Н
6		$1,8 \cdot 10^{-2}$ м/Н
7		$0,5 \cdot 10^{18}$ рад/Н·м
8		$1,4 \cdot 10^{18}$ рад/Н·м
9		$\sim 0,5 \cdot 10^{18}$ рад/Н·м
10		$\sim 0,1 \cdot 10^{18}$ рад/Н·м
11		$< 5 \cdot 10^{18}$ рад/Н·м
12		$< 2,5 \cdot 10^{18}$ рад/Н·м

механических исследований. При этом использовали аддитивную схему, считая, что податливость отдельной макромолекулы складывается из податливостей фрагментов (сложных циклов, связей, группировок, содержащих простые валентные углы и т. д.).

Обычно при теоретических оценках модулей упругости E_k кристаллических решеток полимеров вдоль цепей (см., например, работы [5–8])

используют силовые постоянные (валентных связей, валентных углов, углов внутреннего вращения), определенные спектроскопически. Однако в литературе имеется большой разнобой в значениях указанных силовых констант, связанный с неоднозначным выбором силового поля и неоднозначным учетом взаимодействия связей, валентных углов и углов внутреннего вращения друг с другом, что приводит к трудностям в теоретических оценках E_k . По-видимому, не случайно, что даже для самого простого полимера — ПЭ — теоретические оценки E_k варьируют от 180 до 360 ГПа [5, 6]; такая вариация считается вполне приемлемой.

Экспериментальная оценка податливостей или обратных им по величине силовых констант деформации сложных по строению фрагментов в значительной мере снимает указанные трудности при расчетах E_k новых ПИ, в звенья которых входят исследованные фрагменты.

В таблице указаны значения податливости γ различных фрагментов цепей ПИ. Эти данные использовали затем для расчетов γ и E_k новых ПИ; отклонения рассчитанных значений от экспериментальных не превышали 10%.

В таблице для фрагментов 1—6 и 9—10 стрелками указаны направления действующих механических сил, причем в случае фрагментов 1—6 эти направления совпадают с направлением изменения их линейных размеров (точнее — их проекций на направление сил). В случае фрагмента 7 стрелками указано направление колебаний (в плоскости бензольного ядра) виртуальной связи, соединяющей центр бензольного ядра с химически связанными атомами углерода соседних ядер; в случае фрагмента 8 — направление изменений валентного угла при атоме кислорода. В случае фрагментов 9, 10 двойными дугами отмечены деформируемые углы, для которых приведены значения коэффициентов податливости; при горизонтальном направлении действующих сил одновременно с этими углами деформируются углы, отмеченные единичными дугами, поэтому приведенные коэффициенты податливости являются эффективными; по этой причине, например, значение коэффициента податливости для фрагмента 9 значительно меньше, чем для фрагмента 8. В случае фрагментов 11, 12 показаны также направления изменений углов внутреннего вращения, для которых оценена только нижняя граница коэффициентов податливости.

Несмотря на известную ограниченность полученных результатов, они показывают, что определение податливости большого числа фрагментов может создать предпосылки для утверждения и развития фактически нового метода определения податливости атомных группировок, особенно, по-видимому, полезного в случае сложных группировок, для податливости которых в целом данные других методов в литературе отсутствуют.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Прокопчук Н. Р., Френкель С. Я. Упругость кристаллических решеток новых полиимидов и фрагментов полиимидных цепей.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 12, с. 918.
2. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Прокопчук Н. Р., Френкель С. Я. Модули упругости кристаллических решеток полиимидов и упругость полиимидных цепей.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 12, с. 918.
3. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Френкель С. Я. Упругость кристаллических решеток и механические свойства полиимидов.— Механика полимеров, 1978, № 5, с. 781.
4. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Френкель С. Я. Структура и упругость кристаллических решеток полиимидов ДФОПФ и ДФОБ.— Механика полимеров, 1978, № 3, с. 394.
5. Sakurada I., Kaji K. Relation between the polymer conformation and the elastic modulus of the crystalline region of polymer.— J. Polymer Sci. C, 1970, № 31, p. 57.
6. Sakurada I., Ito T., Nakamae K. Elastic moduli of the crystal lattices of polymers.— J. Polymer Sci. C, 1966, № 15, p. 75.

7. Treloar L. R. G. Calculations of elastic moduli of polymer crystals.— Polymer, 1960, v. 1, № 1, p. 95.
8. Manley T. R., Martin C. G. The elastic modulus of nylons.— Polymer, 1973, v. 14, № 12, p. 632.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25.VII.1980

УДК 541.64:547.39

ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА
В ПОЛИЭТИЛЕНЕ
В ПРИСУТСТВИИ 4-(4'-ФЕНИЛАЗОФЕНИЛАМИНО)-
5-МЕТОКСИ-1,2-БЕНЗОХИНОНА

Круль Л. П., Матусевич П. А.

Привитая полимеризация акрилонитрила (АН) в ПЭ приводит к существенному повышению его теплостойкости [1–5]. В результате появляется принципиальная возможность расширения температурного диапазона эксплуатации материалов на основе привитых сополимеров ПЭ и АН до температур, превышающих температуру плавления исходного немодифицированного ПЭ. Однако при эксплуатации изделий на основе указанных сополимеров в условиях воздействия повышенных температур и кислорода воздуха происходит их старение в результате развития процессов термической и термоокислительной деструкции макромолекул. Предотвращение развития деструктивных процессов, а следовательно, и сохранение полученных в результате прививки полезных свойств изделий (в частности, повышенной теплостойкости) является важной задачей.

Использование традиционных методов стабилизации [6] для решения этой задачи связано с рядом трудностей. Так, введение стабилизирующих добавок в массу привитого сополимера ПЭ с АН ограничено его неплавкостью [7]; введение же стабилизаторов в массу ПЭ до прививки приводит к ингибированию радикального процесса привитой полимеризации АН в ПЭ. Перспективным методом получения привитых сополимеров с повышенной устойчивостью к тепловому старению является метод, предполагающий проведение прививки в присутствии ингибиторов [8, 9], в частности аминопроизводных 1,2-бензохинона [9].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния одного из эффективных ингибиторов, а именно 4-(4'-фенилазофениламино)-5-метокси-1,2-бензохинона (АФАМБХ), на протекание жидкоконтактной привитой полимеризации АН в пленках ПЭ, а также на устойчивость полученного сополимера к термоокислительной деструкции.

Для исследования были использованы пленки ПЭ низкой плотности толщиной 30 ± 5 и 50 ± 5 мкм, полученные из ПЭ марки А (базовая марка 10812-020) с $M=2 \cdot 10^4$. АН и растворители (бензол, диэтиловый эфир, ДМФ) очищали по стандартным методикам, их физико-химические константы соответствовали справочным данным. АФАМБХ синтезировали по методике, аналогичной методике синтеза 4-(4'-анилино)-5-метокси-1,2-бензохинона [10], т. пл. АФАМБХ 225–227°. Привитую полимеризацию АН проводили при комнатной температуре методом прямого облучения пленок, помещенных в 10–70%-ные растворы АН в бензоле [11]. Содержание АФАМБХ составляло 0,1% от веса АН. Часть экспериментов для сравнения проводили в отсутствие ингибитора. В каждом опыте в одну ампулу помещали две пленки различной толщины, отношение веса раствора АН к весу ПЭ = 10 : 1. После прививки пленки промывали сначала диэтиловым эфиром при комнатной температуре, высушивали, взвешивали, затем отмывали ДМФ в аппарате Сокслетта и после высушки снова взвешивали. Содержание привитого ПАН ΔP определяли по результатам последнего взвешивания и выражали в процентах от веса ПЭ. Выход гомополимера $Q_{\text{ПАН}}$ определяли сложением веса осадка гомополимера и разности весов пленок, отмытых диэтиловым эфиром и ДМФ.