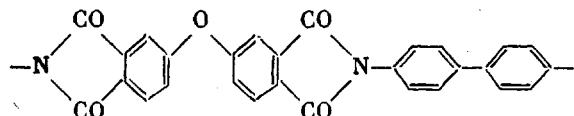


ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ВОЛОКНА ПОЛИАРИЛЕНИМИДА

Сидорович А.В., Надежин Ю.С., Пельцбауэр З.

На основе полиариленимидов могут быть получены волокна с высокими значениями прочности и модуля упругости [1]. Однако особенности морфологического строения высокопрочных, высокомодульных волокон на основе этого класса полимеров выяснены недостаточно. Для исследования надмолекулярного строения мы выбрали полиариленимидное волокно, полученное на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты и бензидина (ДФО-Б), имеющее структуру повторяющегося звена,



Волокно, полученное на основе этого полимера, характеризуется значениями модуля упругости кристаллической решетки $1,9 \cdot 10^5$ МПа, реально достигнутыми для волокна значениями прочности $1,9 \cdot 10^3$ МПа и модуля упругости $1,2 \cdot 10^5$ МПа [2], что указывает на большое практическое значение этого объекта.

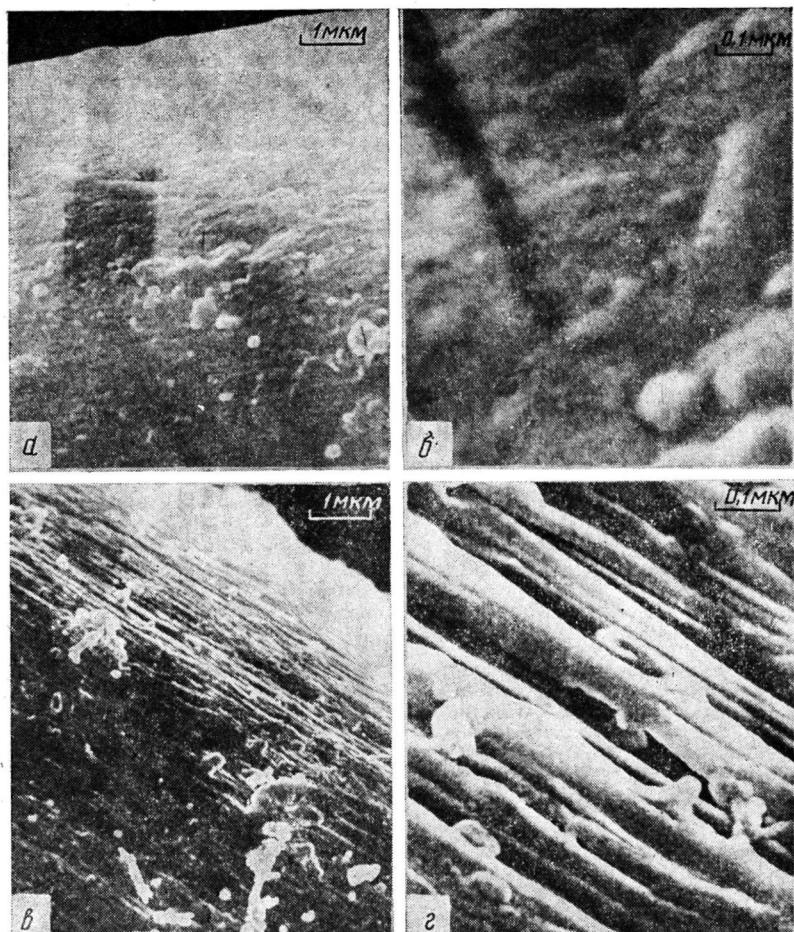
Рентгеноструктурные исследования позволили установить паркетный тип упаковки в кристаллитах полиариленимидов [3]. Оптические данные указали на значительную упорядоченность уже в амидокислотной форме, которая может быть отнесена к особой разновидности мезоморфного состояния квазимонокристального типа, при этом было обнаружено, что упорядоченность возрастает при переходе в имидную форму [4, 5].

В связи с этим важно выяснить морфологию строения поверхности на крупномасштабном уровне ($\sim 10^{-3}$ Å), что удается сделать с помощью растровой электронной микроскопии.

Нами было выполнено исследование надмолекулярного строения волокна ДФО-Б. Исследование проводили на электронном микроскопе JEM-1000B с адаптером EM-ASID в растровом режиме. Изучали морфологию строения поверхности волокон. Моноволокна в амидокислотной форме были получены в сопоставимых условиях на установке, описанной в работе [6], из раствора в ДМФ. Кратность пластификационной вытяжки в процессе формирования волокон была равна четырем. Исходные волокна сушили под вакуумом при комнатной температуре, а затем проводили термическую имидизацию в инертной среде путем нагревания волокон до 420° . Исследования проводили как в амидокислотной форме, так и по мере имидизации, что достигалось увеличением температуры нагревания. Перед измерениями на поверхность образцов наносили слой золота толщиной ~ 30 Å.

На рисунке показаны снимки поверхности волокна как в амидокислотной, так и в имидной форме. Как известно из рентгеновских данных и поляризованной ИК-спектроскопии, при термической обработке у полимеров полиимидного класса происходит кристаллизация, сопровождающаяся значительным повышением фактора ориентации [7].

Проведенная оценка среднемолекулярной ориентации f макромолекул в упорядоченных и менее упорядоченных областях волокон с помощью различных методов показывает, что независимо от способа оценки эти величины имеют хорошо совпадающие значения. Так, по данным ЯМР $f = \pm 0,90$, по данным акустической спектроскопии $f = 0,91$ и по данным рентгеноструктурного анализа $f = 0,94$. Рисунок согласуется с этими результатами: при прогревании до 420° на поверхности волокна появляется ярко-



Электронно-микроскопические снимки поверхности волокна ДФО-Б (а, б) и прогретого до 420° (в, г) при увеличении 10^4 (а, в) и 10^5 (б, г)

выраженная фибриллярная структура с фибрillами толщиной ~ 800 Å. Тот же результат был получен при изучении поверхностей разломов и волокон, травленных в ДМФ. По рентгеновским данным, у макромолекулы ДФО-Б вытянутая слегка спиральная конформация [8]. Спиральность конформации возникает вследствие вращения фталимидных циклов вокруг связей кислорода в диангидридной составляющей и поворота фенильного ядра диаминной составляющей. Из рисунка следует, что прогревание приводит к самопроизвольной укладке в фибриллярную структуру. Видно, что фибрillы разветвляются, образуя слабо сплющенную сетку. Такая надмолекулярная структура объясняет исключительно высокий модуль упругости, составляющий 0,6 от теоретического предела. Эта модель объясняет отсутствие дискретного меридионального малоуглового рентгеновского рассеяния у волокон ДФО-Б, несмотря на существование фибриллярной структуры: в них нет регулярно чередующихся кристаллитов и аморфных прослоек, как в гибкоцепных полимерах. Совокупность полученных данных позволяет предложить модель надмолекулярной организации полиарилен-имида ДФО-Б, аналогичную модели, предложенной в работе [9], для полностью ароматических жесткоцепных полигестероариленов типа *пара*-бензамидов, в которой фибрillы образованы параллельноложенными распрямленными цепями, и, как показывают оптические исследования, их внутреннее строение изменяется при прогревании (т. е. при возникновении

подвижности) от аморфной структуры типа нематической мезофазы до структуры типа монокристалла, но со значительной дефектностью, вызванной конечной длиной макромолекул и согласованным изгибом фибрилл, как целого. Морфологические данные подтверждаются результатами дилатометрических и термомеханических измерений, а также рентгеновских исследований [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 1, с. 127.
2. Сидорович А. В., Коржавин Л. Н., Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Френкель С. Я. Механика полимеров, 1978, № 6, с. 970.
3. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1235.
4. Сидорович А. В., Струнников А. Ю., Стадник В. П., Кенаров А. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 156.
5. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Стадник В. П., Струнников А. Ю., Жукова Т. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1010.
6. Коржавин Л. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1971.
7. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Михайлова Н. В., Сидорович А. В., Прохорова Л. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 337.
8. Милевская И. С., Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Коржавин Л. Н., Лукашева Н. В. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, № 3, с. 42.
9. Коржавин Л. Н., Прокопчук Н. Р., Флоринский Ф. С., Жукова Т. И., Дубнова А. М. Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 36.
10. Sidorovich A. V., Baklagina Yu. G., Kenarov A. V., Nadezhin Yu. S., Adrova N. A., Florinsky F. S. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, № 58, p. 359.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.III.1983

Институт макромолекулярной
химии Чехословацкой Академии
наук, Прага

УДК 541.64 : 532.77

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА С АУРАМИНОМ О В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Богдан Л. С., Нуждина Ю. А., Сандул Г. А.,
Усков И. А.

Межмолекулярные взаимодействия с участием полимеров и получаемые при этом продукты привлекают пристальное внимание исследователей, а в последнее время и технологов [1–3]. Особый интерес представляют поликомплексы на основе водорастворимых полимеров, чрезвычайно распространенные в живой природе [2]. Некоторые из них, в частности включающие полиоксиэтилен (ПОЭ), начинают использовать в производстве [3, 4].

Цель настоящей работы — изучение характерных особенностей комплексообразования ПОЭ, макромолекулы которого содержат электронодонорные атомы кислорода, с органическим низкомолекулярным акцептором ауранином О (AuO) — гидрохлоридом тетраметилдиаминодифенилкетоимида. Выбор его не случаен, поскольку AuO известен как катионный краситель, способный к комплексообразованию в водных растворах [5].