

Таким образом, для большинства рассмотренных ароматических ПА наблюдается определенная корреляция термодинамической и кинетической жесткости, но из-за особенностей специфических взаимодействий полимер — растворитель и полимер — полимер не исключены отступления от этого правила.

Авторы выражают благодарность за предоставленные для исследования волокна А. В. Волохиной, А. М. Щетинину и А. В. Токареву.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 719.
2. Riande E., Perena J. M. // Makromolek. Chem. 1974. В. 175. № 10. S. 2923.
3. Гаев А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 544.
4. Каргин В. А., Козлов П. В., Ван-Най-Чан // Докл. АН СССР. 1960. Т. 130. № 2. С. 356.
5. Ахметьева Е. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук М.: НИФХИ, 1984. 24 с.
6. Некрасов И. К. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1707; Витовская М. Г., Астапенко Э. П., Николаев В. Я., Диценко С. А. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 691.
7. Краснов Е. П., Аксенова В. П., Харьков С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2093.
8. Краснов Е. П. // Междунар. симп. по хим. волокнам. Т. 1: Физические и химические проблемы в производстве волокон. Калинин, 1974. С. 118.
9. Иовлева М. М., Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 15.
10. Смирнова В. Н., Прозорова Г. Е., Иовлева М. М., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 7. С. 527.
11. Прозорова Г. Е., Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Токарев А. В., Авророва Л. В., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 2. С. 134.
12. Сорокин В. Е., Сеченых Н. И., Иванов Н. В. // Хим. волокна. 1975. № 5. С. 12.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
6.VI.1986

УДК 541.64:539.2

УПРУГОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАЛКАНИМИДА

Туйчиев Ш., Кузнецова А. М., Мухаммадиева А.,
Акимбеков Х.

Наличие в диаминной компоненте полиалканимида (**ПАИ**) этиленовых звеньев приводит к реализации конформации макромолекул от наиболее свернутой до вытянутой при кристаллизации. Это обстоятельство обуславливает различия в модулях упругости кристаллических решеток ПАИ.

В настоящей работе методами большеугловой и малоугловой рентгенографии исследовали упругость кристаллической решетки ПАИ (δ -, α -, β -форм) [1] и поведение надмолекулярной структуры ПАИ под нагрузкой.

Исследовали ориентированные прутки из ПАИ диаметром 0,9 мм. Большеугловые и малоугловые измерения в сочетании с упругим растяжением образцов проводили на ДРОН-2,0 и КРМ-1. Детали примененной методики описаны в работах [2, 3]. Во всех рентгенографических измерениях использовали CuK_α -излучение, фильтрованное никелем. Модуль упругости кристаллической решетки вдоль оси с определяли по смещению первого достаточно сильного меридионального рефлекса при нагружении.

Как было показано в работе [1], при отжиге ПАИ кристаллизуется в различные модификации: аморфная δ -форма характеризуется, видимо, наличием ориентационного порядка, период идентичности вдоль оси текстуры $d_{\delta}=20,96 \pm 0,04$ Å; ПАИ α - и β -форм обладают более совершенной кристаллической структурой, для которых соответственно $d_{\alpha}=18,90 \pm 0,05$ Å и $d_{\beta}=21,45 \pm 0,05$ Å. Очевидно, что разница в значениях d ПАИ разных модификаций обусловлена различием в конформации макромолекул.

Механические показатели различных форм ПАИ

ПАИ	$E_0 * 10^{-3}$	$E_k * 10^{-3}$	$\gamma, \text{м/Н}$	$f_{1\%} * 10^{10}, \text{Н}$
	МПа			
δ -ПАИ	$4,7 \pm 0,4$	$9,4 \pm 0,5$	—	—
α -ПАИ	$2,7 \pm 0,4$	$2,74 \pm 0,4$	$2,65 \pm 0,15$	$0,073 \pm 0,015$
β -ПАИ	$3,2 \pm 0,4$	$11,8 \pm 0,8$	$0,84 \pm 0,10$	$0,26 \pm 0,02$

* Макроскопический модуль образца.

кул в их агрегациях. Об этом также свидетельствуют измерения упругости кристаллической решетки.

В работе [4] сообщали о низкомодульной кристаллической решетке полисульфонамида, однако она не является исключением, ибо аналогичная картина имеет место и в ПАИ.

На рис. 1 приведены деформационные кривые $\sigma=f(\varepsilon)$ образцов в целом (кривые 1–3) и соотношения микродеформаций кристаллической решетки ε_k (определенные по относительному изменению положений рефлексов на меридиане большеугловых рентгенограмм) и макродеформаций ε (кривые 4–7) для исследованных образцов. Как видно из рис. 1, деформируемость решеток резко отличается друг от друга. Из зависимостей $\varepsilon_k=f(\varepsilon)$ и $\sigma=f(\varepsilon)$ были определены величины модулей упругости кристаллических решеток $E_{\delta}, \alpha, \beta$ -форм ПАИ.

Зная параметры ячейки кристаллов можно определить коэффициент податливости кристаллической решетки в расчете на одно составное повторяющееся звено по формуле $\gamma=d/(E_k S)$, где S – площадь сечения ячейки поперек c -оси, приходящаяся на одну молекулу и значение силы $f_{1\%}$, необходимой для растяжения цепи на 1%. Значения E_k и $f_{1\%}$ для исследованных образцов приведены в таблице. Для δ -формы проведение таких оценок не удалось, поскольку наличие экваториального аморфного гало не позволяет определить параметры ячейки кристаллоподобных элементов структуры.

Из данных, приведенных в таблице, и сравнения кривых на рис. 1 видно, что наиболее низким значением E_k и, следовательно, большей деформируемостью (податливостью) обладает кристаллическая решетка ПАИ α -формы. Величина E_k весьма близка к значению модуля решетки, приведенного для полисульфонамида в работе [4]. Резкие различия в значениях d, γ, E_k для ПАИ α -формы по сравнению с другими дают основание полагать, что конформация молекул в решетке кристаллов α -формы ПАИ является наиболее свернутой и близка к спиральной. Для ПАИ β - и δ -форм свойственна частично вытянутая конформация молекул. Поскольку диангидридная часть ПАИ имеет жесткую стержневидную форму, конформация макромолекул в целом определяется лишь конформацией этиленовых звеньев. Следует отметить, что по аналогии с полииимидаами [5] для ПАИ характерен конформационный полиморфизм. Дополнительным подтверждением сказанного является наблюдаемое в эксперименте увеличение измеренных величин d и E_k при переходе от низких порядков отражений к высшим, т. е. отставание по фазе ε_k от ε (рис. 1, кривая 7).

Из изложенного выше следует, что кристаллизация ПАИ в различных модификациях определяется природой цепей, которая создает благоприятные условия для образования конформационно отличных модификаций и их сосуществования. Реализация же соответствующей конформации макромолекул в большей степени предопределется конформацией макромолекул в исходных продуктах, что в свою очередь зависит от предыстории получения и последующих условий их обработки. Таким образом, увеличение количества этиленовых звеньев в основной цепи ПАИ и ва-

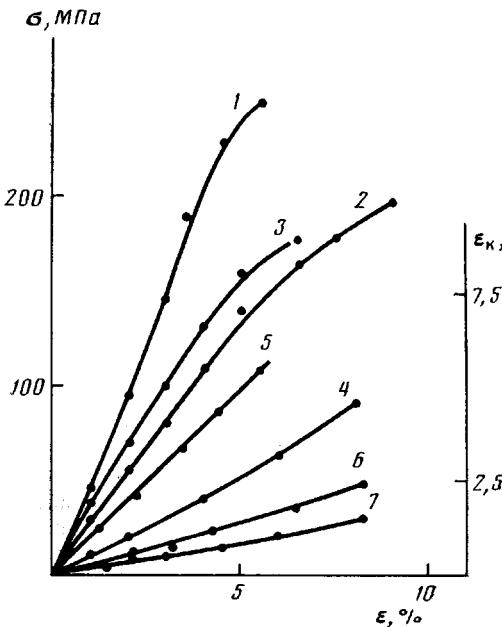


Рис. 1

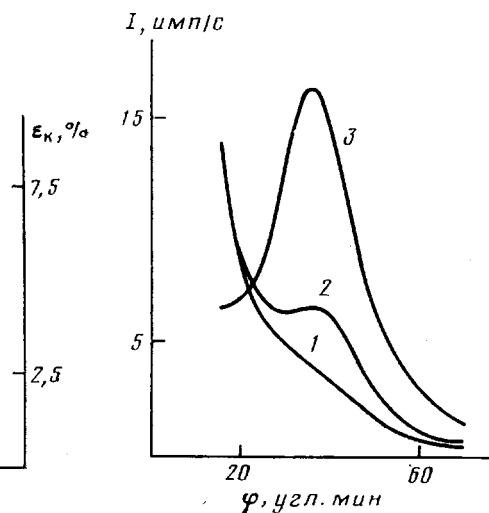


Рис. 2

Рис. 1. Деформационные кривые $\sigma = f(\varepsilon)$ (1–3) и соотношения $\varepsilon_k = f(\varepsilon)$ (4–7) для ПАИ различных модификаций. 1, 4 – δ -форма; 2, 5 – α -форма; 3, 6, 7 – β -форма. 1–6 – рефлекс (001), 7 – рефлекс (007)

Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы ПАИ δ -формы. 1 – исходный, недеформированный, $\varepsilon=0$; 2 – $\varepsilon=10\%$; 3 – образец 1, отожженный в течение 1 ч при 250°

риация условий обработки может привести к возникновению спектра модификаций кристаллической структуры.

Интересными являются результаты опытов по изучению влияния наружуния на картину малоуглового рассеяния исходного ПАИ. На рис. 2 приведены изменения малоуглового рассеяния для ПАИ δ -формы. Как видно, на малоугловом рассеянии исходного недеформированного ПАИ наблюдается слабое диффузное рассеяние. С ростом деформации до $\sim 10\%$ возникает не очень сильное дискретное рассеяние в виде плато на малоугловом рассеянии с центром на угле $\varphi_m \approx 35'$, что соответствует величине большого периода $C=150 \text{ \AA}$. При разгрузке картина рассеяния, характерная исходному образцу, восстанавливается. Отжиг при 250° в течение 1 ч приводит также к возникновению малоуглового рефлекса в этом же угле рассеяния. Это свидетельствует о том, что в исходном образце имеется одномерное чередование областей с флюктуацией электронной плотности, однако из-за их малой разницы дискретное рассеяние на малоугловом рассеянии не проявляется. Растижение, как и отжиг, может вызвать возникновение дискретного рассеяния. Таким образом, кристаллизация происходит на уже имеющихся «заготовках» в аморфной ориентированной системе.

Авторы выражают искреннюю признательность Л. Г. Казарян и Б. М. Гинзбургу за предоставление образцов и ценные советы при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казарян Л. Г., Азриель А. Е., Васильев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 644.
2. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Прокопчук Н. Р., Френкель С. Я. // Механика полимеров. 1976. № 5. С. 771.
3. Гинзбург Б. М., Султанов Н., Курбанов К. Б., Туйчиев Ш. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 1993.
4. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Федорова Р. Г., Щетинин А. М., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 9. С. 660.
5. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н., Туйчиев Ш. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 520.

Таджикский государственный университет
им В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10.VI.1986

УДК 541.64 : 547.562

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОМЕРОВ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ 4-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА

Сергеев В. А., Шитиков В. К., Байрамов М. Р., Аббасов Г. У.,
Горбачев С. Г., Алиев С. М., Нечаев А. И.

В последние годы наблюдается увеличение количества публикаций, особенно патентного характера, по получению полимеров фенолформальдегидного типа, в которых в качестве исходных мономеров используют ненасыщенные фенолы [1–5]. Полученные в этом случае олигомеры, содержащие ненасыщенные группировки у ароматического ядра, способны отверждаться без выделения низкомолекулярных летучих продуктов, что является важной проблемой при создании высококачественных материалов. Настоящее сообщение посвящено исследованию некоторых закономерностей процесса синтеза ненасыщенных фенолформальдегидных олигомеров (**ФФО**) на основе 4-изопропенилфенола и его смеси с фенолом.

ММ определяли на прецизионном збулиографе типа ЭП-75 в ацетоне, эталоном служил азобензол. Газожидкостный хроматографический анализ проводили на хроматографе «Цвет-4» с пламенно-ионизационным детектором, длина колонок 1,8 м. Твердая фаза – цеолит, жидкая – «Silicon E-301» (10 вес.%).

ИК-спектры снимали на спектрометре UP-20 в области 400–3700 см⁻¹ для образцов в виде пленок из раствора на пластиинке КВг или в виде запрессовок с КВг.

Спектры ЯМР ¹H получали в растворе четыреххлористого углерода на приборе «Perkin – Elmer R-20» на частоте 60 МГц. В качестве внутреннего эталона использовали тетраметилсилан.

Спектры ЯМР ¹³C регистрировали на спектрометре WM-400 «Bruker» (ФРГ) на частоте 100,61 МГц. Растворителем служил ацетон-Д₆, внутренний эталон – тетраметилсилан.

Для синтеза ФФО новолачного типа процесс поликонденсации 4-изопропенилфенола, который был получен крекингом 2,2-дифенилпропана [6], с формальдегидом, взятым в виде 38%-ного водного раствора (формалина), первоначально осуществляли при нагревании в присутствии соляной кислоты в растворе пропилового спирта. В результате были получены твердые темноокрашенные продукты с температурой размягчения 250–280° и труднорастворимые в ацетоне и спирте. При этом наблюдалось значительное уменьшение интенсивностей полос поглощения в области 1640 и 915 см⁻¹, характерных для кратных связей алкинильной группы в указанных