

до ЦЛОТС с *n*-пропильными заместителями 14,5 Å. Исходя из этого модельного рассмотрения можно предположить существование упаковки, напоминающей по своему характеру своеобразные полимерные диско-тики. Исходя из рисунка можно считать, что происходит перекрывание органических заместителей, что ведет к уменьшению d_1 на ~3,0 Å, приближаясь к значениям, полученным из рентгенографических данных.

В связи с тем что температуры изотропизации ЦЛОТС-полимеров лежат в области температур начала их разложения, определить температуру изотропизации и теплоты перехода методом ДСК не удалось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beatty C. L., Pochan J. M., Froix M. F., Hinman D. D. // Macromolecules. 1975. V. 8. P. 547.
2. Papkov V. S., Godovsky Yu. K., Svistunov V. S., Litvinov V. M., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 3617.
3. Godovsky Yu. K., Makarova N. N., Papkov V. S., Kuzmin N. N. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 6. P. 443.
4. Макарова Н. Н., Петрова И. М., Годовский Ю. К., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 6. С. 1368.
5. Godovsky Yu. K., Makarova N. N., Petrova I. M., Zhdanov A. A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. V. 5. № 8. P. 427.
6. Волчек Б. З., Пуркина А. В., Никитин В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1203.
7. Макарова Н. Н., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 243.
8. Godovsky Yu. K., Mamaeva I. I., Makarova N. N., Papkov V. S., Kuzmin N. N. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 12. P. 797.
9. Godovsky Yu. K., Makarova N. N., Mamaeva I. I. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. V. 7. № 6. P. 325.
10. Makarova N. N., Godovsky Yu. K., Kuzmin N. N. // Makromolek. Chem. 1987. V. 188. № 1. P. 119.
11. Godovsky Yu. K., Papkov V. S. // Makromolek. Chem. Makromolek. Symp. 1986. V. 4. № 1. P. 71.
12. Годовский Ю. К., Макарова Н. Н., Кузьмин Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 370.
13. Макарова Н. Н., Петрова И. М., Жданова А. А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 3. С. 619.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
13.03.89

УДК 541.64 : 539.199

Д. Р. Тур, Г. И. Тимофеева, З. Тузар,
С. В. Виноградова

РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИФТОРАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ

Исследована термодинамическая жесткость макромолекул трех полифтораллоксифосфазенов: $-[-P(OCH_2CF_3)_2=N-]_x-$, $-[-P(OCH_2CF_2\cdot CF_2H)_2=N-]_x-$ и $-[-P(OCH_2CF_2CF_2CF_2H)_2=N-]_x-$. При моделировании поведения макромолекул в растворе персистентной цепью найдена величина статистического сегмента Куна A , равная для указанных полимеров, соответственно 44, 122 и 160 Å.

Способность поли-бис-трифторэтокси- и ряда полиарилоксифосфазенов к образованию термотропных мезофаз [1] вызывает интерес к равновесной жесткости их полимерных цепей, в частности к величине статистического сегмента Куна A , как ее количественной меры. Однако для полифосфазенов данных по этому вопросу до сих пор не имеется.

Таблица 1

Характеристики ПФ

Полимер	[PCl], мол. %	$[\eta]$, дл/г	(ТГФ, 25°), \bar{v} , см³/г	$S_0 \cdot 10^{13}$, см/с·дин	$\bar{M}_{S\eta} \cdot 10^{-6}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
ПФ-I	≤0,03	4,58	0,817	97,0	22,4	—
ПФ-II	0,09	6,35	0,789	55,6	9,9	1,39
ПФ-III	0,10	6,40	0,731	61,0	9,1	1,09

Таблица 2

$$\text{Параметры уравнений } [\eta] = k_{\eta} M^a \text{ и } S_0 = k_S M^{1-b}$$

Полимер	k_{η}	a	k_S	$1-b$	Диапазон $\bar{X}_{S\eta} \cdot 10^{-3}$
ПФ-I	$1,77 \cdot 10^{-4}$	0,59	$3,52 \cdot 10^{-15}$	0,47	45,0–122,1
ПФ-II	$6,10 \cdot 10^{-6}$	0,85	$1,17 \cdot 10^{-14}$	0,39	3,6–63,1
ПФ-III	$6,74 \cdot 10^{-7}$	1,00	$2,95 \cdot 10^{-14}$	0,33	7,1–23,7

Исследовали термодинамическую жесткость трех полифторалкооксифосфазенов (ПФ): $-[-P(OCH_2CF_3)_2=N-]_x-$ (ПФ-I), $-[-P(OCH_2CF_2 \cdot CF_2H)_2=N-]_x-$ (ПФ-II) и $-[-P(OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_2H)_2=N-]_x-$ (ПФ-III) с боковыми фторалкооксизаместителями различной длины у атомов фосфора.

Синтез ПФ осуществляли конденсацией линейного высокомолекулярного полихлорфосфазена ($[\eta]=3,0-4,4$ дл/г, толуол, 25°) с соответствующим фторалкоголятом натрия по ранее разработанной методике [2]. Содержание незамещенных PCl-групп в ПФ (табл. 1) рассчитывали исходя из остаточного количества хлора в полимерах, которое определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (точность измерения $\pm 0,005$ вес. %).

Фракционирование ПФ проводили методом распределения между двумя жидкими фазами в системах: DMAA – гексан – хлороформ (ПФ-I) и N-метилпирролидон – тексан – хлороформ (ПФ-II и ПФ-III) [3]. Отношение гексан : хлороформ составляло 5 : 1 по объему.

Для нефракционированных полимеров (табл. 1) и фракций были определены характеристические вязкости $[\eta]$, константы седиментации S_0 и по уравнению Флори – Манделькерна [4] рассчитаны MM $\bar{M}_{S\eta}$. S_0 определяли с помощью ультратензитрифики 3180 (фирма МОМ, Венгрия) при скорости вращения ротора $(2-4) \cdot 10^4$ об/мин. Удельный парциальный объем \bar{v} измеряли пикнометрически, плотность ТГФ $\rho_0=0,8860$ г/см³. Все измерения проводили в ТГФ при 25°.

Значение $\bar{M}_w=1,2 \cdot 10^7$ ПФ-II определена в диоксане при 25° методом светорассеяния на приборе «Sofica 42000» (Франция) при длине волны $\lambda_0=546$ нм под различными углами ($\theta=30-150^\circ$, инкремент показателя преломления $dn/dc=-0,023 \pm 0,001$ мл/г).

Коэффициенты полидисперсности \bar{M}_w / \bar{M}_n (табл. 1) рассчитаны из ММР, построенных по данным фракционирования и измерения $[\eta]$, S_0 и $\bar{M}_{S\eta}$ фракций.

На основе результатов определения $[\eta]$, S_0 и $\bar{M}_{S\eta}$ фракций найдены зависимости $[\eta]$ от ММ и S_0 в ТГФ (табл. 2). Для ПФ-I и ПФ-II в табл. 2 приведены значения параметров уравнений $[\eta]=k_{\eta} M^a$ и $S_0=k_S M^{1-b}$, уточненные по сравнению с ранее опубликованными данными [3]. Показатель степени a уравнения Марка – Хаувинка в исследованном ряду ПФ возрастает от 0,59 до 1,00 с увеличением числа углеродных атомов в боковых фторалкооксизаместителях от 2 до 5.

При одинаковой степени полимеризации $\bar{X}_{S\eta}$ например при $\bar{X}_{S\eta}=2,4 \cdot 10^4$, значения $[\eta]$ в ТГФ для ПФ-I, ПФ-II и ПФ-III составляют 1,38, 4,14 и 8,50 дл/г соответственно, т. е. также значительно возрастают с увеличением длины боковых фторалкооксигрупп.

Для оценки параметров невозмущенных размеров макромолекул ПФ были рассмотрены следующие модели их поведения в растворе: гауссово непротекаемого клубка (ГНК) [5], цепи конечной длины (ЦКД)

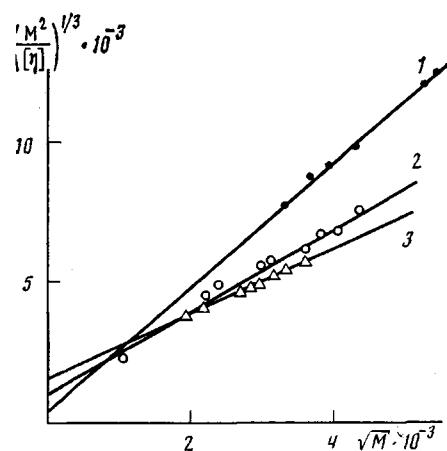
Таблица 3

Параметры равновесной жесткости макромолекул ПФ

Полимер	$(\bar{h}^2/M)^{1/2}$, Å	A , Å	$(\bar{h}^2/M)^{1/2}$, Å	A , Å	$(\bar{h}^2/M)^{1/2}$, Å	A , Å
	ГНК [5]		ЦКД [6]		ПЦ [7, 8]	
ПФ-I	0,632	35	0,707	44	0,714	44
ПФ-II	0,520	30	1,200	160	1,052	122
ПФ-III	0,141	4	— *	— *	1,304	300

* Нельзя считать из-за отрицательного наклона зависимости $M/[\eta] = f(M^{1/2})$.

[6] и персистентной цепи (ПЦ) [7, 8]. Длина проекции повторяющегося звена $-\bar{P}(OR)_2-N-$ на ось молекулы $l_0=2,8$ Å. Геометрические параметры (длина связи PN 1,60 Å, валентные углы NPN 130° и PNP 120°), использованные при расчете l_0 , оценивали по усредненным структурным данным для полифосфазенов, описанным в литературе [9, 10].



Зависимость $(M^2/[\eta])^{1/2}$ от $M^{1/2}$ в ТГФ согласно модели ПЦ для ПФ-I (1), ПФ-II (2) и ПФ-III (3)

В табл. 3 приведены значения среднеквадратичного расстояния между концами цепи $(\bar{h}^2/M)^{1/2}$ и A , рассчитанные исходя из данных измерения $[\eta]$ и $\bar{M}_{s\eta}$ согласно рассмотренным моделям. Наиболее правдоподобными представляются значения этих параметров, полученные при описании поведения макромолекул ПФ в растворе моделью ПЦ. Рассчитанные согласно модели ПЦ значения $(\bar{h}^2/M)^{1/2}$ и A возрастают с увеличением длины бокового фтораллоксизаместителя подобно тому, как возрастают рассмотренные выше значения a и $[\eta]$. На рисунке приведены соответствующие графические зависимости, из которых были рассчитаны $(\bar{h}^2/M)^{1/2}$ и A для модели ПЦ в ТГФ. Кроме того, на фракциях ПФ-II значения этих параметров для модели ПЦ были подтверждены в диоксане: $(\bar{h}^2/M)^{1/2}=1,039$ Å и $A=120$ Å.

Тот факт, что для ПФ-II и ПФ-III получены нереалистичные значения A при использовании модели ГНК, свидетельствует о невозможности отнесения их к гибкоцепным полимерам. В то же время молекулярные характеристики ПФ-I могут быть описаны в рамках модели ГНК, т. е. он является гибкоцепным полимером.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годовский Ю. К., Папков В. С. // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 124.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Ширнина Т. А., Еспенбергова Д. А., Губанов В. А., Пономарев А. И., Соколов С. В., Иванова Г. А. а. с. 1024482 СССР // Б. И. 1983. № 23. С. 83.
3. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Тимофеева Г. И., Гогуадзе Ц. А., Алиханова Н. О., Тарасов А. И., Дубровицкий В. И. // Поликонденсационные процессы 85. София, 1986. С. 152.
4. Mandelkern L., Flory P. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 242.
5. Stockmayer W. H., Fixman M. // J. Polymer Sci. C. 1963. № 1. P. 137.
6. Hearst J. E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 6. P. 1506.

7. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
8. Bohdanecky M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 9. P. 1483.
9. Олкок Г. // Фосфоразотистые соединения. М., 1976. 563 с.
10. Chatani Y., Yatsuyanagi K. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 1042.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
29.03.89

УДК 541.64 : 539.3

А. В. Ефимов, В. Ю. Щерба, Н. Ф. Бакеев

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ МИКРОТРЕЩИН, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ПОЛИКАРБОНАТА НА ВОЗДУХЕ И В ЖИДКОЙ СРЕДЕ

Показано, что диаметр фибрилл, заполняющих микротрешины, образующиеся при растяжении на воздухе и в гексадекане образцов поликарбоната, увеличивается при повышении температуры деформирования. При этом произведение величин диаметра фибрилл и напряжения крейзообразования является постоянной величиной, определяемой природой среды, в которой проводится деформирование полимера.

Образование микротрещин (крейзов) играет важную роль в процессах деформации и разрушения полимерных материалов [1, 2]. В отличие от истинных трещин разрушения крейзы заполнены высокодисперсным фибрillизированным материалом. Для выяснения механизма роста микротрещин большое значение имеет определение их структурных параметров (степени дисперсности фибрillизированного материала, его концентрации в микротрешинах) в зависимости от условий деформирования полимера [1].

Ранее в работе [3] было показано, что диаметр фибрилл, заполняющих микротрешины, образующиеся при растяжении на воздухе образцов поликарбоната (ПК), закономерным образом увеличивается при понижении напряжения крейзообразования. При этом произведение величин диаметра фибрилл и напряжения крейзообразования является постоянной величиной, не зависящей от температуры и скорости деформирования полимера. В то же время известно, что образование и рост микротрещин существенно облегчается при деформировании полимеров в контакте с жидкими средами. Представляло интерес провести сравнительный анализ структурных параметров микротрещин, образующихся при растяжении полимера на воздухе и в жидкой среде.

В настоящей работе методом малоуглового рентгеновского рассеяния охарактеризована структура микротрещин, образующихся при растяжении стеклообразного полимера — ПК на воздухе и в жидкой среде при разных температурах.

Использовали пленки ПК на основе бисфенола А с $M_w = 90\,000$ толщиной 0,25 мм. Образцы ПК, содержащие микротрешины, были получены при растяжении полимера на воздухе или в контакте с жидкой средой — гексадеканом на приборе «Инстро» в интервале температур 40–130°. Гексадекан практически не вызывает набухания ПК в этом интервале температур.

Образцы для структурных исследований готовили следующим образом: пленки ПК растягивали на воздухе или в гексадекане на 10–25%, а затем помещали в за jakiны, которые удерживали образец при постоянной величине деформации. Растигнутые образцы ПК, находящиеся в изометрических условиях на воздухе или в контакте с гексадеканом, использовали для дифрактометрических исследований.

Изучение структуры микротрещин, образующихся при растяжении ПК, проводили с помощью малоугловой камеры КРМ-1 с щелевой коллимацией пучка.