

личением подвижности молекулы как целого при уменьшении размеров макромолекул под действием сшивающего агента (рисунок, б).

Для изучения стабильности возникающей сшивки было изучено действие ионизации карбоксильных групп ПМАК на вновь образовавшуюся внутреннюю структуру ПМАК — РЗЭ. Установлено, что и при ионизации групп СООН сшивающее действие ионов РЗЭ сохраняется (таблица). При добавлении к водным растворам ПМАК органических растворителей, разрушающих внутреннюю структуру ПМАК [2, 4, 9], действие иона РЗЭ как сшивающего агента также сохраняется, что проявляется в увеличении времени ВМП в 50%-ном водно-метанольном растворе от 12 до 84 нсек (таблица).

Обсуждаемые закономерности изменения ВМП поликислот под действием РЗЭ выполняются для всех исследованных нами РЗЭ.

Таким образом, изучение взаимодействия ионов РЗЭ с карбоксилсодержащими полимерами указывает пути формирования в таких полимерах компактной внутренней структуры с внутримолекулярными узлами.

Авторы благодарят В. Л. Ермолаева за помощь в работе и участие в обсуждении полученных результатов.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

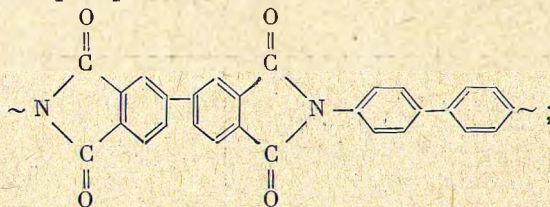
1. Е. В. Свешникова, В. Ф. Морина, В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроскопия, 36, 725, 1974.
2. Е. В. Ануфриева, Диссертация, 1974.
3. Е. В. Ануфриева, М. Н. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 182, 361, 1968.
4. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 186, 854, 1969.
5. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 200, 358, 1971.
6. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., А14, 1430, 1972.
7. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, В. Д. Паутов, В. В. Степанов, С. С. Скороходов, Докл. АН СССР, 207, 1379, 1972.
8. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Шевелева, Биофизика, 7, 554, 1962.
9. E. V. Anufrieva, T. M. Birshstein, T. N. Nekrasova, O. B. Ptytsyn, T. V. Sheveleva, J. Polymer Sci., C 16, 3519, 1968.

УДК 541.64:539.3

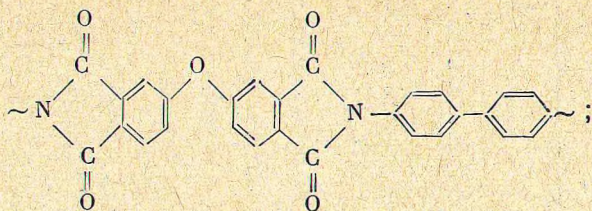
МОДУЛИ УПРУГОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК ПОЛИИМИДОВ И УПРУГОСТЬ ПОЛИИМИДНЫХ ЦЕНЕЙ

Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалев, В. Н. Волосатов,
Н. Р. Прокопчук, С. Я. Фрейгель

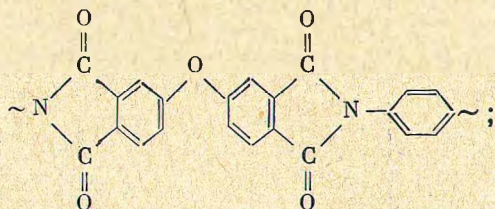
В литературе имеются сведения о синтезе и исследованиях новых термостойких ароматических полиимидов: полиимида на основе диангида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и бензидина (ДФТБ) [1—4]



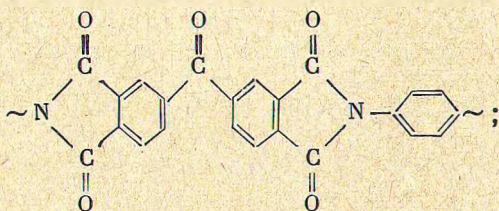
полиимида на основе 3,3',4,4'-тетракарбосидифенилоксида и бензидина (ДФОБ) [2—4]



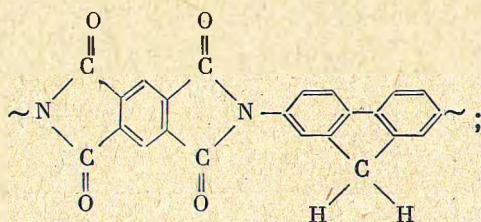
полиимида на основе 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и *p*-фенилендиамин (ДФОПФ) [2, 5, 6]



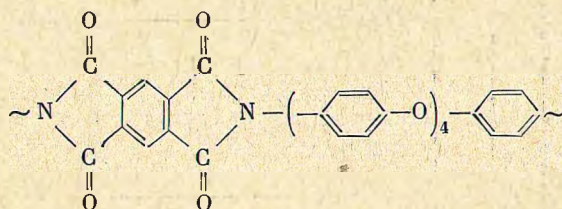
полиимида на основе диангида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и *p*-фенилендиамин (БФТПФ) [2, 6]



полиимида на основе диангида пиромеллитовой кислоты и 2,7-диаминофлуорена (ПМФ) [7-9]



полиимида на основе диангида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминопента-(*p*-фенилен) оксида (ПМ-5) [10]

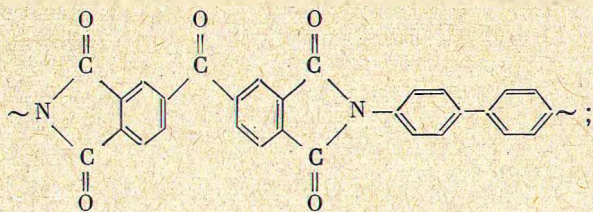


Имеются указания на возможность синтеза полиимидов со сходной химической структурой: полиимида на основе диангида 3,3',4,4'-бензофе-

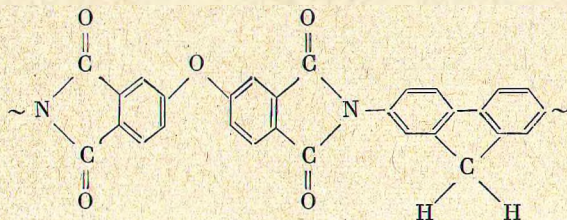
Параметры элементарных ячеек, модули упругости кристаллических решеток вдоль с-оси, силы f , необходимые для растяжения молекул на 1%

Полимер	Параметры элементарных ячеек							$E_k \cdot 10^3, \text{ кг/мм}^2$	$f \cdot 10^{-4}, \text{ дин}$	$h, \text{ \AA}$
	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}^*$	Z	$\rho_k, \text{ г/см}^3$	$(a \cdot b)/Z, \text{ \AA}^2$				
ДФТБ	$11,86 \pm 0,06$	$8,19 \pm 0,05$	$40,58 \pm 0,02$	4	$1,50 \pm 0,05$	$24,3 \pm 0,5$	18	4,2	00,20	
ДФОБ	$10,88 \pm 0,07$	$8,59 \pm 0,06$	$42,60 \pm 0,02$	4	$1,54 \pm 0,04$	$23,4 \pm 0,6$	19	4,3	00,18 и 00,20	
ДФОПФ	$10,83 \pm 0,06$	$8,54 \pm 0,04$	$33,96 \pm 0,02$	4	$1,63 \pm 0,04$	$23,1 \pm 0,5$	21	4,8	00,10; 00,14; 00,16	
БФТПФ	$5,57 \pm 0,03$	$8,24 \pm 0,04$	$34,50 \pm 0,02$	2	$1,67 \pm 0,03$	$23,0 \pm 0,5$	15	3,4	00,12; 00,14; 00,16	
ПМФ	$5,68 \pm 0,02$	$8,43 \pm 0,04$	$32,62 \pm 0,02$	2	$1,62 \pm 0,03$	$23,9 \pm 0,4$	26	6,1	00,16	
ПМ-5	$5,59 \pm 0,02$	$8,26 \pm 0,03$	$30,1 \pm 31,5$	2	$1,54 \pm 0,05$	$23,0 \pm 0,03$	$1,0-7,5$	$0,2-4,7$	001-007	
БФТБ	$5,52 \pm 0,03$	$8,15 \pm 0,04$	$43,12 \pm 0,02$	2	$1,62 \pm 0,04$	$22,5 \pm 0,5$	22	4,9	00,20	
ДФОФ	$11,0 \pm 0,1$	$8,70 \pm 0,07$	$42,20 \pm 0,02$	4	$1,56 \pm 0,05$	$24,0 \pm 0,8$	17	4,1	00,20	

* В период с (вдоль оси макромолекулы) входит два химически повторяющихся звена (кроме ПМ-5). Для ДФОБ, ДФОПФ, БФТБ это проявляется на рентгенограммах вполне четко; в остальных случаях этот вывод сделан только на основании общих соображений, исходя из конфигурации повторяющихся звеньев, так как из-за размытости рентгенограмм однозначных доказательств получить пока не удалось.



полиимида на основе 3,3',4,4'-тетракарбоксифенилоксида и 2,7-диаминофлуорена (ДФОФ) [6, 9]



Все указанные полиимиды кристаллизуются. По аналогии с тем, как это сделано в работах [11, 12] методами большеугловой рентгенографии, мы определили модули упругости кристаллических решеток E_k указанных полиимидов вдоль c -осей (осей макромолекул). Рентгенограммы исследованных полиимидов хорошо согласуются с решетками ромбической сингонии. Определив параметры элементарных ячеек и число цепей Z , проходящих через ячейку, мы рассчитали также значения силы f , необходимой для растяжения отдельной цепи на 1% и характеризующей жесткость цепи в решетке. Величины E_k , f , параметры элементарных ячеек и индексы рефлексов, по смещению которых определяли E_k , приведены в таблице.

Параметры a , b элементарных ячеек определяли методом последовательных приближений по положению рефлексов на рентгенограммах, снятых на камере РКВ-86-а; параметры c , кроме того, определяли по измерениям, проведенным на дифрактометре ДРОН-1,5. Поскольку значения параметров, определенные по различным рефлексам, обладают разным весом, то в таблице приведены средневзвешенные значения параметров. Среднеквадратичные ошибки средневзвешенных значений параметров элементарных ячеек (за исключением параметра c в решетке ПМ-5) составляют 0,01—0,1 Å. В случае ПМ-5 по разным меридиональным рефлексам получаются различные значения c , что связано с конформационным полиморфизмом* (одни значения группируются около 30,1 Å, другие — около 31,5 Å); соответственно по разным рефлексам получаются различные значения E_k и f в пределах, указанных в таблице. Ошибка в определениях E_k для остальных полиимидов 10^3 кг/мм²; ошибка f — $(0,3—0,4) \cdot 10^{-5}$ дин.

Определение E_k и f может дать полезную информацию о принципах «конструирования» отдельных макромолекул с тем, чтобы изделия из них обладали желаемыми механическими свойствами.

Авторы признательны М. М. Котону за благожелательное отношение к проведению данной работы и ее стимулирование, а также Ф. С. Флоринскому, Т. М. Киселевой, Л. Н. Коржавину за предоставление исходных образцов для исследования.

* Аналогичное явление конформационного полиморфизма мы наблюдали и для полиимида ПМ-4, в химически повторяющемся звене которого содержится на одну оксифениловую группу меньше, чем в звене ПМ-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1065, 1965.
2. R. D. Dine-Hart, W. W. Wright, Makromolek. Chem., 153, 237, 1972.
3. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Н. А. Адрова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А16, 2093, 1974.
4. М. М. Котон, Ю. Н. Сазонов, J. Thermal Analys., 7, 165, 1975.
5. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Ш. Туйчиев, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 641, 1970.
6. М. М. Котон, Высокомолек. соед., А16, 1199, 1974.
7. О. Я. Федотова, Е. И. Нестерова, В. В. Коршак, М. А. Ильенко, Высокомолек. соед., А15, 1502, 1973.
8. О. Я. Федотова, Е. И. Нестерова, Г. С. Каретников, Высокомолек. соед., А16, 2571, 1974.
9. V. L. Bell, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 225, 1976.
10. Н. А. Адрова, А. М. Дубнова, Н. П. Кузнецов, М. М. Котон, М. И. Бессонов, Г. И. Симонова, Высокомолек. соед., Б16, 710, 1974.
11. W. L. Dulmage, L. E. Contois, J. Polymer Sci., 28, 275, 1958.
12. I. Sakurada, K. Kaji, J. Polymer Sci., C31, 1970, 57.

УДК 541.64:539.26

ИССЛЕДОВАНИЕ СУБМИКРОСКОПИЧЕСКОЙ ПОРИСТОСТИ ПРЕПАРАТОВ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ

А. Ш. Гойцман, А. Л. Каллер, Н. П. Мацубора,
М. В. Чупикова

Изучение пористости щелочной целлюлозы представляет несомненный интерес, так как именно это производное целлюлозы вступает в реакции этерификации. Так, в частности, кинетика реакции щелочной целлюлозы с сероуглеродом помимо прочих условий определяется, по-видимому, как общим числом, так и размерами пор, по которым идет диффузия сероуглерода. Оценка размеров молекулы CS_2 дает значение объема молекулы $99,7 \text{ \AA}^3$ и эффективного сечения $\sim 22 \text{ \AA}^2$. Эта оценка показывает, что транспорт сероуглерода лимитируется субмикроскопическими порами, сечения которых должны составлять десятки квадратных ангстрем. Поры таких размеров обычно составляют незначительную долю общего числа пор и их содержание трудно выявить сорбционными методами. Сорбционные методы оказываются мало пригодными при изучении пористости щелочной целлюлозы, так как требуют специальной подготовки препаратов, а результаты измерения зависят от характера применяемого адсорбата [1—3].

Поры субмикроскопических размеров вызывают интенсивное рассеяние рентгеновых лучей в области малых углов. Это создает благоприятную возможность при изучении пористости щелочной целлюлозы, так как такой метод не требует освобождения препарата от содержащейся в нем щелочи и воды.

В данной работе приведены результаты измерений характеристик пористости для некоторых препаратов щелочной целлюлозы.

Применение малоуглового рассеяния рентгеновых лучей для исследования микрогетерогенности, в частности пористости материалов, основано на зависимости интенсивности рассеяния от геометрических характеристик и общего числа неоднородностей. Для монодисперсной системы с неоднородностями, одинаковыми по форме, справедливо соотношение Гинье

$$j(\varphi) = j_0 \exp \left(- \frac{4\pi^2 R^2 \varphi^2}{3\lambda^2} \right), \quad (1)$$