

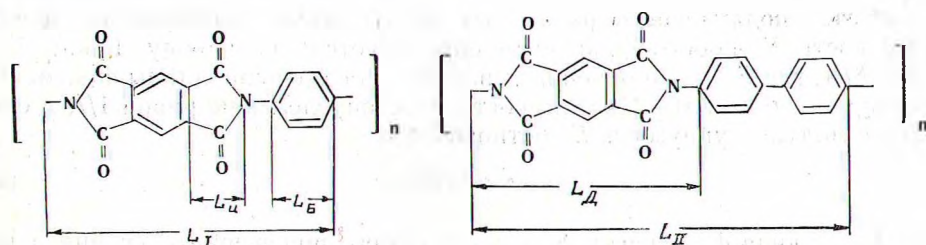
УДК 539.26:678.01

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

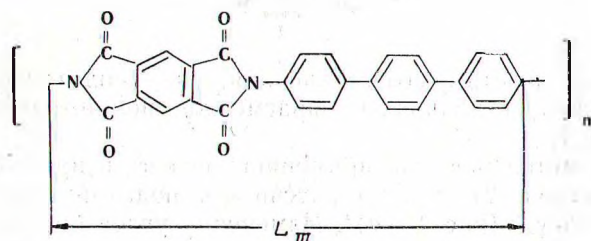
УПРУГОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК НОВЫХ ПОЛИИМИДОВ И ФРАГМЕНТОВ ПОЛИИМИДНЫХ ЦЕПЕЙ

В работах^{1,2} рентгенографически были определены модули упругости E_k кристаллических решеток ряда полиимидов вдоль осей макромолекул. В настоящей работе мы определили E_k для двух новых полиимидов, а главное, благодаря сходству их химического строения и конформаций цепей в решетке, получили возможность рентгенографической оценки податливости различных фрагментов цепей.

Для исследования использованы волокна из полиимидов с условными обозначениями ПМПФ и ПМБ соответственно:



Кроме того, для более точного определения размеров фрагментов цепей исследовали (без нагружения) волокна из полиимида ПМТФ:



Из-за большой хрупкости волокон ПМТФ оценить значения E_k для них не удалось.

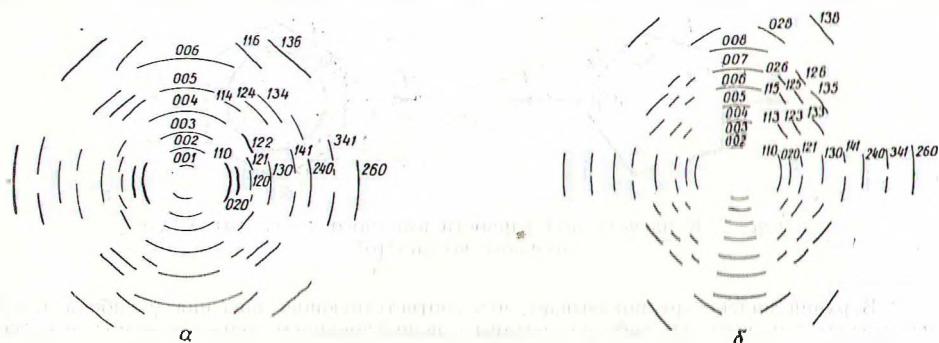


Рис. 1. Схемы рентгенограмм волокон ПМПФ (а) и ПМБ (б). Оси волокон вертикальны. Камера РКВ—86А; цилиндрическая пленка.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-1,5 (CuK $_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр). Деформацию образцов в дифрактометре осуществляли с помощью специально сконструированного динамометра. Силу, приложенную к образцу, определяли с погрешностью не более $\pm 3\%$. Контуры рефлексов, по смещению которых определяли деформацию решетки, промеряли, дискретно изменяя угол 2θ через каждые $0,05^\circ$. Положение рефлексов определяли по линии, проходящей через середины отрезков, соединяющих точки равной интенсивности на различных ветвях контура. Если контуры аппроксимировать гауссовыми кривыми, то анализ факторов, влияющих на максимальную ошибку измерений E_K , дает соотношение

$$\frac{\Delta E_K}{E_K} = \frac{\Delta F}{F} + \frac{\Delta S_0}{S_0} + 1,8 \frac{b}{\sqrt{I_m \tau}} \frac{1}{\varepsilon \operatorname{tg} \theta_m}, \quad (1)$$

где F — сила, приложенная к образцу с поперечным сечением S_0 ; I_m — интенсивность в максимуме рефлекса; τ — время экспозиции в каждой точке контура; b — полуширина рефлекса при падении I_m в e раз; ε — относительное удлинение решетки; θ_m — брегговский угол, соответствующий максимуму интенсивности рефлекса. Согласно (1) для уменьшения ΔE_K необходимо выбирать далекие, но достаточно сильные и узкие рефлексы. На рис. 1 приведены схемы рентгенограмм исследованных волокон. В случае ПМПФ использовали рефлекс 006, а в случае ПМБ — рефлекс 008.

Расчет податливости различных фрагментов полиимидных цепей. Жесткость K любого фрагмента определяется по закону Гука: $K = F/|\delta L|$, где F — приложенная сила; δL — изменение длины фрагмента в направлении силы. Податливость γ по определению равна $1/K$ и связана с модулем упругости E соотношением

$$\gamma = L/ES, \quad (2)$$

где L — длина фрагмента; S — площадь его поперечного сечения в решетке. Для последовательного соединения фрагментов имеем:

$$\gamma_0 = \sum_i \gamma_i, \quad (3)$$

где γ_0 — податливость всего соединения; γ_i — податливость i -го фрагмента. Обозначения различных фрагментов полиимидных цепей приведены в табл. 1.

Используя метод расчета, применявшийся в³, и приведенные там же значения K (табл. 2), можно рассчитать податливость пятичленного имидного цикла $\gamma_{\text{ИП}}$ (рис. 2—*a*)*. Изменения углов $\delta\alpha_i$ при деформации можно считать малыми. Если в первом приближении принять, что $l_1 = l_2$, то $\delta\alpha_1 = 2\delta\alpha_3$, и поскольку $\delta\alpha_1 + 2\delta\alpha_2 + 2\delta\alpha_3 = 0$, то $\delta\alpha_1 = -\delta\alpha_2$. Энергия де-

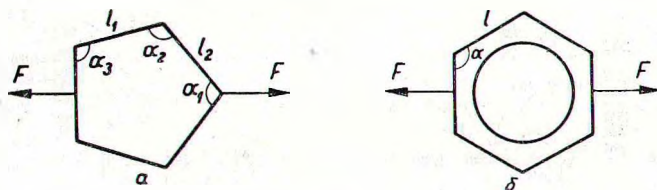



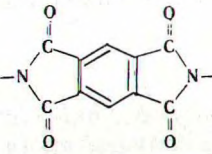
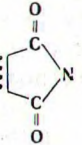


Рис. 2. К расчету податливости имидного цикла (*a*) и бензольного кольца (*b*).

* Верхний индекс «р» показывает, что соответствующие значения γ либо взяты из литературы (см. табл. 1), либо рассчитаны с использованием только литературных данных; индекс «э» показывает, что значения γ получены либо только на основании экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, либо путем комбинации этих данных с расчетными.

Значения податливости повторяющихся звеньев и их фрагментов

Фрагмент	Обозначение	Податливость	
		$\gamma^p \cdot 10^{-3}$ см/дин	$\gamma^a \cdot 10^{-5}$ см/дин
а) Звено ПМПФ	γ_I	1,90	2,3
б) Звено ПМБ	γ_{II}	2,60	3,1
в) 	γ'_B	0,70	0,8*
г) 	γ_B	0,47	0,6**
д) 	γ_o	0,23	—
е) 	γ_d	1,40	1,7***
ж) 	$\gamma_{и}$	0,45	—

* $\gamma'_B = \gamma_{II} - \gamma_I$.

** $\gamma_B = \gamma'_B - \gamma_{c-c^p}$.

*** $\gamma_o = \gamma_I - \gamma_B = \gamma_{II} - \gamma'_B - \gamma_B$.

формации углов равна: $V = (K_{\alpha_1}/2 + K_{\alpha_2} + K_{\alpha_3}/4) \delta\alpha^2$, где K_{α_i} — константы деформации углов; $\delta\alpha \equiv \delta\alpha_1 = 2\delta\alpha_3$.

Работа деформации углов $W = F_x \delta x' / 2$, где $\delta x'$ — деформация цикла вдоль оси x за счет изменения углов под действием силы F_x . В свою очередь, $\delta x'$ определяется так:

$$\delta x' = 1/2 [l_1 \sin(\alpha_1/2) + l_2 \sin(\alpha_3 - 90^\circ)] \delta\alpha.$$

Приравнявая энергию и работу, получим:

$$\delta x' = \frac{[l_2 \sin(\alpha_3 - 90^\circ) + l_1 \sin(\alpha_1/2)]^2}{2(2K_{\alpha_1} + 4K_{\alpha_2} + K_{\alpha_3})} F_x.$$

Для линейной деформации связей имеем:

$$\delta x'' = \frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2(\alpha_3 - 90^\circ)}{K_2} + \frac{\cos^2(\alpha_1/2)}{K_1} \right] F_x,$$

где $\delta x''$ — деформация вдоль оси x за счет удлинения связей; $K_{1,2}$ — константы деформации связей. Складывая $\delta x'$ и $\delta x''$, получим общую деформацию δx . Тогда:

$$\gamma_{и^p} = \frac{\delta x}{F_x} = \frac{[l_2 \sin(\alpha_3 - 90^\circ) + l_1 \sin(\alpha_1/2)]^2}{2(2K_{\alpha_1} + 4K_{\alpha_2} + K_{\alpha_3})} + \frac{\cos^2(\alpha_1/2)}{2K_1} + \frac{\cos^2(\alpha_3 - 90^\circ)}{2K_2}. \quad (4)$$

Силовые постоянные для деформации некоторых связей и валентных углов³

Связь	$K_l \cdot 10^{-5}$ дин/см	Угол	$K_\alpha \cdot 10^{11}$ дин · см/рад
C—C	4,36	C—C—C	0,82
C—C (ароматич.)	7,62	C—C—C	1,29
OC—NH*	7,80	C—C(O)—	0,82
H ₂ C—NH*	5,74	C—N—C	1,40

* При расчетах использовано среднее значение между указанными K_l для связи C—N.

Аналогичным образом, для податливости бензольного кольца, «растягиваемого» так, как это изображено на рис. 2—б, можно получить:

$$\gamma_{O^P} = l^2/12K_\alpha + 3/4K_l. \quad (5)$$

Для определения γ_{B^P} бензольного кольца, «растягиваемого» силой, направление которой проходит через атомы углерода, находящиеся в пара-положении, имеем³:

$$\gamma_{B^P} = l^2/4K_\alpha + 3/4K_l. \quad (6)$$

Используя известные из литературы значения l , K_α и K_l (см. табл. 2) и считая в имидном цикле $\alpha_1 \approx \alpha_2 \approx \alpha_3 \approx 108^\circ$, получим по (4)—(6) рассчитанные величины γ_n^P , γ_{O^P} , γ_{B^P} .

Далее, используя данные табл. 2 для C—C и N—C-связей, в соответствии с (3) найдем значения податливости γ_{B^P} и γ_{d^P} . Все полученные расчетным (и экспериментальным) путем значения податливости цепей и их фрагментов приведены в табл. 1.

Рентгенограммы волокон всех трех указанных полимеров согласуются с орторомбическими решетками, параметры которых приведены в табл. 3. Исследование решеток этих полимеров проводилось также в^{4, 5}. Смещение рефлексов под действием нагрузки представлено на рисунках 3 и 4. В пределах ошибок измерений величины E_k оказались одинаковыми для ПМПФ и ПМБ и равными $(23 \pm 2) \cdot 10^3$ кгс/мм². Из данных рентгеноструктурного анализа можно вычислить площадь S в базисной плоскости, приходящуюся на одну молекулу (при этом существенно, что число цепей, проходящих через ячейку, равно 2), и определить силу f , необходимую для растяжения цепи на 1%. Величина f одинакова для ПМПФ и ПМБ.

Значения податливостей γ^P повторяющихся звеньев определяли по (2), используя экспериментальные значения E_k , L , S , где L — тождественно равно периоду идентичности вдоль c -оси. С другой стороны, учи-

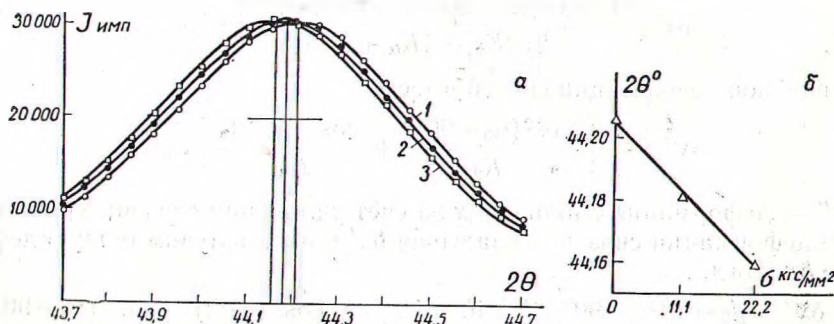


Рис. 3. Смещение контуров рефлекса 006 (а) и его углового положения 2θ (б) при приложении нагрузки вдоль оси волокон ПМПФ, $\sigma=0$ (1); 11,1 (2); 22,7 кгс/мм² (3).

Параметры кристаллических решеток исследованных полиимидов
(пространственная группа $P6_{3h}$)

Полимер	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$S, \text{Å}^2$
ПМПФ	$5,66 \pm 0,02$	$8,36 \pm 0,02$	$12,28 \pm 0,01$	$23,7 \pm 0,3$
ПМБ	$5,61 \pm 0,01$	$8,29 \pm 0,02$	$16,59 \pm 0,01$	$23,3 \pm 0,2$
ПМТФ	$5,56 \pm 0,02$	$8,21 \pm 0,03$	$20,88 \pm 0,01$	$22,8 \pm 0,3$

Примечание. Значения параметров, определенные по различным рефлексам, обладают разным весом. В таблице приведены средневзвешенные значения параметров и их среднеквадратичные ошибки.

тывая, что конформация цепей в решетках исследованных полимеров представляет собой прямой стержень, вытянутый вдоль оси текстуры, для податливости повторяющегося звена ПМПФ, согласно (3) имеем:

$$\gamma_I = \gamma_d + \gamma_B, \quad (7)$$

а для звена ПМБ:

$$\gamma_{II} = \gamma_d + 2\gamma_B + \gamma_{C-C}. \quad (8)$$

Вычитая (7) из (8), получим податливость $\gamma_B^{\prime\prime}$ фрагмента в). Значение $\gamma_B^{\prime\prime}$ удовлетворительно согласуется с расчетным значением γ_B^{\prime} ; значения $\gamma_B^{\prime\prime}$, γ_B^{\prime} также удовлетворительно согласуются между собой (см. табл. 1). Подставляя в (7) и (8) значения $\gamma_B^{\prime\prime}$, γ_B^{\prime} , γ_I^{\prime} , γ_{II}^{\prime} , получим γ_d^{\prime} . Значение γ_d^{\prime} несколько превосходит расчетное; это различие соответственно приводит к различиям γ^p и γ^s для повторяющихся звеньев. Указанные различия можно отнести на счет несоответствия силовых констант, заимствованных из литературы, и тех, которые характеризуют конкретные связи и углы в исследованных полимерах; большую роль могли сыграть также приближения, которые мы были вынуждены сделать при расчетах.

Согласно (2) податливость фрагментов прямо пропорциональна их длине. Чтобы оценить, как включение того или иного фрагмента влияет на жесткость цепи, необходимо сопоставить значения податливостей, отнесенные к длинам фрагментов, или значения других параметров (например, f), характеризующих относительную деформируемость. Длины некоторых фрагментов можно определить, зная только периоды идентичности; например, легко вычислить сумму длин L_B , L_{C-C} (см. обозначения

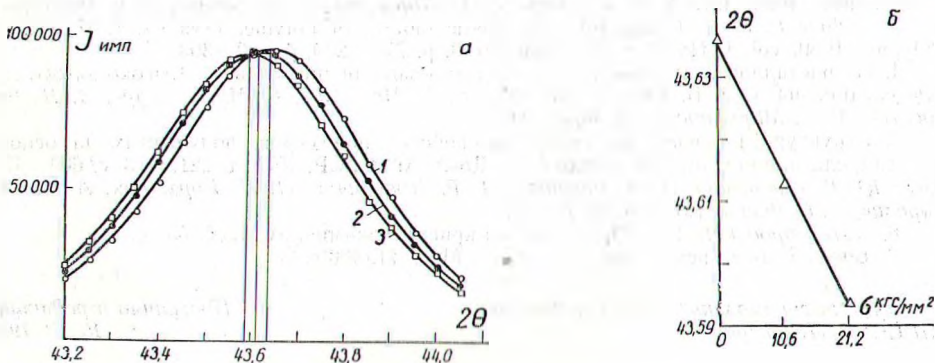


Рис. 4. Смещение контуров рефлекса 008 (а) и его углового положения 2θ (б) при приложении нагрузки вдоль оси волокон ПМБ. $\sigma = 0$ (1); 10,6 (2); 21,2 кгс/мм² (3).

при изображениях химических формул):

$$L_B + L_{C-C} = \begin{cases} (L_{III} - L_{II}); \\ (L_{II} - L_I); \\ (L_{III} - L_I)/2. \end{cases}$$

Вычисленная сумма ($L_B + L_{C-C}$) в среднем оказалась равной $4,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с суммой известных значений размеров бензольного кольца ($2,84 \text{ \AA}$ между атомами углерода в параположении) и C—C связи ($1,48 \text{ \AA}$) в молекулах дифенила, терфенила и кватерфенила⁵⁻⁷. Можно также оценить длину фрагмента L_d , встречающегося во всех полиимидах, полученных на основе диангирида пиромеллитовой кислоты: $L_d = (9,45 \pm 0,05) \text{ \AA}$.

Проведенный на основании экспериментальных данных расчет значения силы f , необходимой для растяжения фрагментов цепей полимера на 1%, показал, что величина f для ПМПФ и ПМБ одинакова: $f^a = 5,3 \cdot 10^3$ дин; $f_d^a = 5,4 \cdot 10^3$ дин; $f_B^a = 5,3 \cdot 10^3$ дин; $f_C^a = 4,9 \cdot 10^3$ дин (значения индексов при f те же, что в табл. 1 при γ). Анализ показал, что присоединение фениленовых групп к диангидриднему фрагменту не должно приводить к заметному изменению жесткости или податливости цепи в ряду ПМПФ, ПМБ, ПМТФ.

Выводы. 1. По смещению меридиональных рентгеновских рефлексов при нагружении волокон из полиимидов ПМПФ и ПМБ определены модули упругости их кристаллических решеток вдоль c -осей, значения податливости повторяющихся звеньев и значения силы f , необходимой для растяжения на 1% одной цепи в решетке.

2. Благодаря сходству и простоте конформаций цепей исследованных полимеров в кристаллической решетке, а также благодаря сходству их химического строения, экспериментально определены значения податливости и силы f для различных фрагментов цепей. Рассчитанные и экспериментально полученные значения податливости для повторяющихся звеньев и их фрагментов удовлетворительно согласуются между собой.

3. Присоединение фениленовых групп к диангидриднему фрагменту не должно приводить к заметному изменению податливости цепи в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Связь упругих характеристик аримида ПМ с модулем упругости его кристаллической решетки. — Механика полимеров, 1972, № 5, с. 771—773. Авт.: Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, Н. Д. Минькова, И. М. Старк.
2. О модулях упругости кристаллических решеток некоторых полиимидов и кристаллоподобных элементов аморфных полиамидокислот. — Механика полимеров, 1972, № 6, с. 1014—1020. Авт.: Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, Г. Палинкаш, О. Е. Прохоров.
3. Treloar L. R. G. Calculations of elastic moduli of polymer crystals. I, II, III. — Polymer, 1960, vol. 1, No. 1, p. 95—103; No. 3, p. 279—289; p. 290—303.
4. О кристаллических решетках некоторых новых полиимидов. — Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1976, т. 18; Авт.: Е. Т. Магдалев, Б. М. Гинзбург, В. Н. Волосатов, М. А. Мартынов, С. Я. Френкель.
5. Структура и физико-механические свойства полимеров, полученных на основе диангирида пиромеллитовой кислоты. — Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 3, с. 609—612. Авт.: Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон.
6. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М., 1955, 558 с.
7. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. 3-е изд. М., 1971, 400 с.