

УДК 541.64:539(2+3)

**КОРРЕЛЯЦИЯ КОНФИГУРАЦИЙ ЦЕПЕЙ,
СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОЛОКОН
РЯДА ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ**

**Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина,
Ф. С. Флоринский, Н. В. Ефанова, А. М. Дубнова,
С. Я. Френкель, М. М. Котон**

Приведены результаты исследования структуры и механических свойств ряда полиимидов на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и диаминов, отличающихся своим химическим строением. Установлено, что механические характеристики волокон этого ряда зависят от способности макромолекул образовывать упорядоченные структуры. Полиимиды, обладающие низким модулем упругости, не кристаллизуются при термической обработке волокон. Показано, что для получения упорядоченных структур в волокнах необходимо учитывать соотношение формы и поперечного размера диаминных и диангидридных составляющих цепи и что «инициатором» межмолекулярной укладки макромолекул данного ряда является пиромеллитimidный фрагмент.

Особый интерес многих исследователей к термостойким полимерам — полиариленимидам [1] в значительной мере обусловлен особенностями строения их полимерных цепей, в которых чередуются гибкие сочленения и массивные гетероциклические звенья, причем, механизм ориентации и кристаллизации таких цепей практически не изучен.

В данной работе приведены результаты исследования взаимосвязи химического строения, структуры и механических свойств ряда полипиромеллитимидов (ПИ), отличающихся строением диаминного фрагмента повторяющегося звена полимерной цепи.

Учитывая, что корреляция химического строения со свойствами наиболее отчетливо проявляется в случае высокоориентированных полимерных систем, все исследования выполнены на образцах ПИ-волокон.

ПИ-волокна получены в одинаковых условиях на установке, описанной в [2], из растворов соответствующих полiamидокислот (ПАК) в ДМФ. Исходные ПАК-волокна подвергали сушке и затем проводили термическую имидизацию в инертной среде при 350—400°. Механические характеристики ПИ-волокон определяли на установке УМИВ-З [3] при 20°, зажимной длине образца 25 мм и скорости растяжения 20 мм/мин. Рентгенограммы волокон получали Си K_{α} -излучением, фильтрованном никелем, на аппаратах УРС-55а и УРС-60; использовали камеры РКВ-86А и РКУ-114.

Исследованные нами ПИ, представленные в табл. 1, можно разделить на три группы. В первой группе диаминная составляющая полимерной цепи содержала жесткие фрагменты, не имеющие изгибных нарушений, с последовательно увеличивающимся числом фениленовых групп или отличающиеся положением бензольного кольца. Рентгенографическое исследование полимеров 1—3 этой группы ПИ показало, что все они легко кристаллизуются при проведении термической имидизации.

Рентгенограммы волокон ПАК из полимера 2 свидетельствовали об образовании дальнего порядка вдоль оси вытяжки и ближнего порядка в перпендикулярной плоскости (аморфная текстура [4]). В процессе термической имидизации (350—400°) в волокнах возникает аксиальная текстура, ось которой совпадает с направлением оси вытяжки.

Таблица 1

Физико-механические свойства ПИ-волокон

Группы полимеров	Полимер, №	Химическая формула звена	λ	$\sigma, \text{кг}/\text{мм}^2$	$\varepsilon, \%$	$E, \text{кг}/\text{мм}^2$	Период вдоль оси цепи, Å
I	1	$-\{N(R)N-\text{C}_6\text{H}_4\}-l_n$	2	50	0,8	2460	12,3
	2	$-\{N(R)N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\}-l_n$	2	90	0,6	3560	16,6
	3	$-\{N(R)N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\}-l_n$	1,7	45	0,7	2140	20,9
	4	$-\{N(R)N-\text{C}_6\text{H}_4\}-l_n$	24	22	57	420	—
II	5	$-\{N(R)N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\}-l_n$	20	23	40	440	29,1
	6	$-\{N(R)N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\}-l_n$	9	23	38	390	31,0
	7	$-\{N(R)N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\}-l_n$	12	31	36	412	29,4
III	8	$-\{N(R)N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\}-l_n$	8	65	10	1290	32,0
	9	$-\{N(R)N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\}-l_n$	27	84	5—6	2300	21,6
	10	$-\{N(R)N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\}-l_n$	9	39	2,4	1370	43,4
	11	$-\{N(R)N-\text{C}_6\text{H}_4-\left(-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\right)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\}-l_n$	18	71	8	1400	53,4
	12	$-\{N(R)N-\text{C}_6\text{H}_4-\left(-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\right)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\}-l_n$	40	90	10	1900	31,3

Примечание. R=OCCO.

σ — прочность на разрыв, ε — удлинение при разрыве,

E — модуль упругости, λ — кратность вытяжки.

Волокна ПАК из полимеров 1 и 3 не давали аморфной текстуры, но при имидизации в упорядоченных областях этих полимеров возникает взаимная укладка цепей, аналогичная полимеру 2. При этом параметр c , связанный с длиной повторяющегося звена, возрастает от полимера 1 к 2 и от полимера 2 к 3 на величину, равную удлинению диаминной компоненты (4,3 Å), в то время как сечение элементарной ячейки ab остается неизменным [5]. Можно предположить, что жесткие конформации полимерных цепей полимеров 1—3, основным видом молекулярного движения которых являются крутильные колебания плоских звеньев, должны были бы обеспечить большое число проходных цепей в менее упорядоченных областях фибрill и, как следствие, высокие значения прочности и модуля упругости. Однако волокна трудны в обращении с ними при «стандартных» тестах из-за большой хрупкости, сказывающейся уже в процессе формования. Так как основной целью работы был анализ упаковки цепей в ориентированном состоянии, то проявлению хрупкости не было удалено какого-либо внимания. Преодоление этого недостатка потребовало бы разработки метода синтеза с существенно повышенной степенью полимеризации. Последняя по ориентировочным расчетам составляла бы для образцов 1 и 2 40 и 60 соответственно.

Таблица 2

Экспериментальные ($d_{\text{эксп}}$) и теоретические значения ($d_{\text{расч}}$) межплоскостных расстояний для полимеров 10–12

Полимеры											
10				11				12			
hkl	$d_{\text{расч}}$	$d_{\text{эксп}}$	I	hkl	$d_{\text{расч}}$	$d_{\text{эксп}}$	I	hkl	$d_{\text{расч}}$	$d_{\text{эксп}}$	I
110	4,64	4,64	с	110	4,70	4,70	с	110	4,70	4,70	с
200	4,38	4,38	с	200	4,22	4,23	с	200	4,22	4,22	с
210	3,42	3,42	с	210	3,38	3,38	ср	210	3,38	3,38	с
310	2,58	2,59	ср	310	2,52	2,52	ср	310	2,52	2,52	ср
410	2,03	2,00	сл	410	1,98	1,98	сл	410	1,98	1,98	ср
420	1,71	1,72	сл	420	1,69	1,68	сл	420	1,69	1,68	сл
520	1,48	1,49	сл					520	1,45	1,45	сл
212	3,38	3,37	ср	214	3,28	3,28	сл	620	1,26	1,29	сл
217	2,99	2,98	ср	219	2,93	2,96	сл				
006	7,23	7,24	с	002	26,5	25,67	с	214	3,11	3,09	ср
008	5,42	5,43	с	004	13,25	13,14	ср	215	2,98	2,96	ср
0010	4,34	4,34	с	006	8,82	8,77	ср	003	10,39	10,43	с
0012	3,62	3,62	ср	008	6,62	6,64	с	004	7,82	7,82	с
0014	3,10	3,10	с	0010	5,34	5,34	сл	005	6,26	6,24	ср
0016	2,71	2,71	ср	0012	4,42	4,44	ср	007	4,47	4,48	ср
				0016	3,32	3,35	сл	0010	3,13	3,14	сл
				0018	2,94	2,99	сл				

Примечание. I — интенсивность; с — сильный;ср — средний; сл — слабый.

Изменение *пара*- на *мета*-положение бензольного кольца приводит к увеличению гибкости полимерной цепи из-за возникновения вращения вокруг валентных связей в *мета*-конфигурации, о чем свидетельствует и увеличение кратности вытяжки до $\lambda=24$, однако, возникающие при этом значительные конформационные затруднения при взаимной укладке полимерных цепей (структуря волокна полимера 4, прогретого до 440° , остается аморфной) не обеспечивают достижения удовлетворительных механических свойств волокон.

Вторая группа полимеров характеризуется наличием в диаминном фрагменте повторяющегося звена гетероатомов $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{S}-$, вокруг которых возможен поворот полимерной цепи. Несмотря на достаточно высокую кратность вытяжки ($\lambda=10-20$), механические свойства волокон оказались низкими, а структура волокон, прогретых до 420° , осталась аморфной.

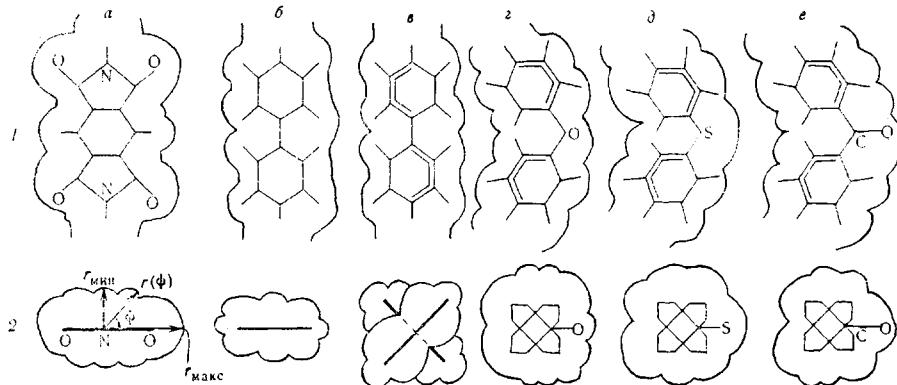
В третьей группе полимеров гибкость макромолекул достигается введением различного числа оксифениленовых групп в диаминный фрагмент полимерной цепи.

Кристаллическая структура ориентированных образцов полимеров 8 и 9 подробно изучена [6]. При этом было показано, что макромолекулы полимера 8 обладают винтовой осью второго порядка, которая проходит вдоль оси текстуры и совпадает с направлением оси вытяжки. Ось макромолекулы полимера 9 незначительно наклонена к оси текстуры ($8^\circ 40'$) и оси вытяжки.

Как и в случае полимера 4, поворот одного из бензольных колец у полимера 10 из *пара*- в *мета*-положение приводит не только к существенному снижению прочности и модуля упругости волокон (ср. волокна из полимеров 9 и 10), но и к значительным конформационным изменениям полимерной цепи 10 в упорядоченных областях (макромолекула полимера 10 имеет винтовую ось второго порядка). Все рефлексы текстуррентгенограммы волокна из полимера 10 были индицированы нами на основе ромбической ячейки с $a=8,76$, $b=5,47$, $c=43,4 \text{ \AA}$ (табл. 2). Через ячейку проходят две полимерные цепи. Плотность кристаллических областей, рассчитанная

для четырех повторяющихся звеньев в ячейке, $\rho=1,51 \text{ г}/\text{см}^3$; $\rho_{\text{эксп}}=1,40 \text{ г}/\text{см}^3$.

Предполагалось, что увеличение числа оксифениленовых групп в диаминном фрагменте ПИ, т. е. переход от полимера 9 к полимерам 11 и 12 приведет не только к увеличению гибкости полимерной цепи, но и, как следствие этого, к увеличению ее ориентационной податливости и соот-



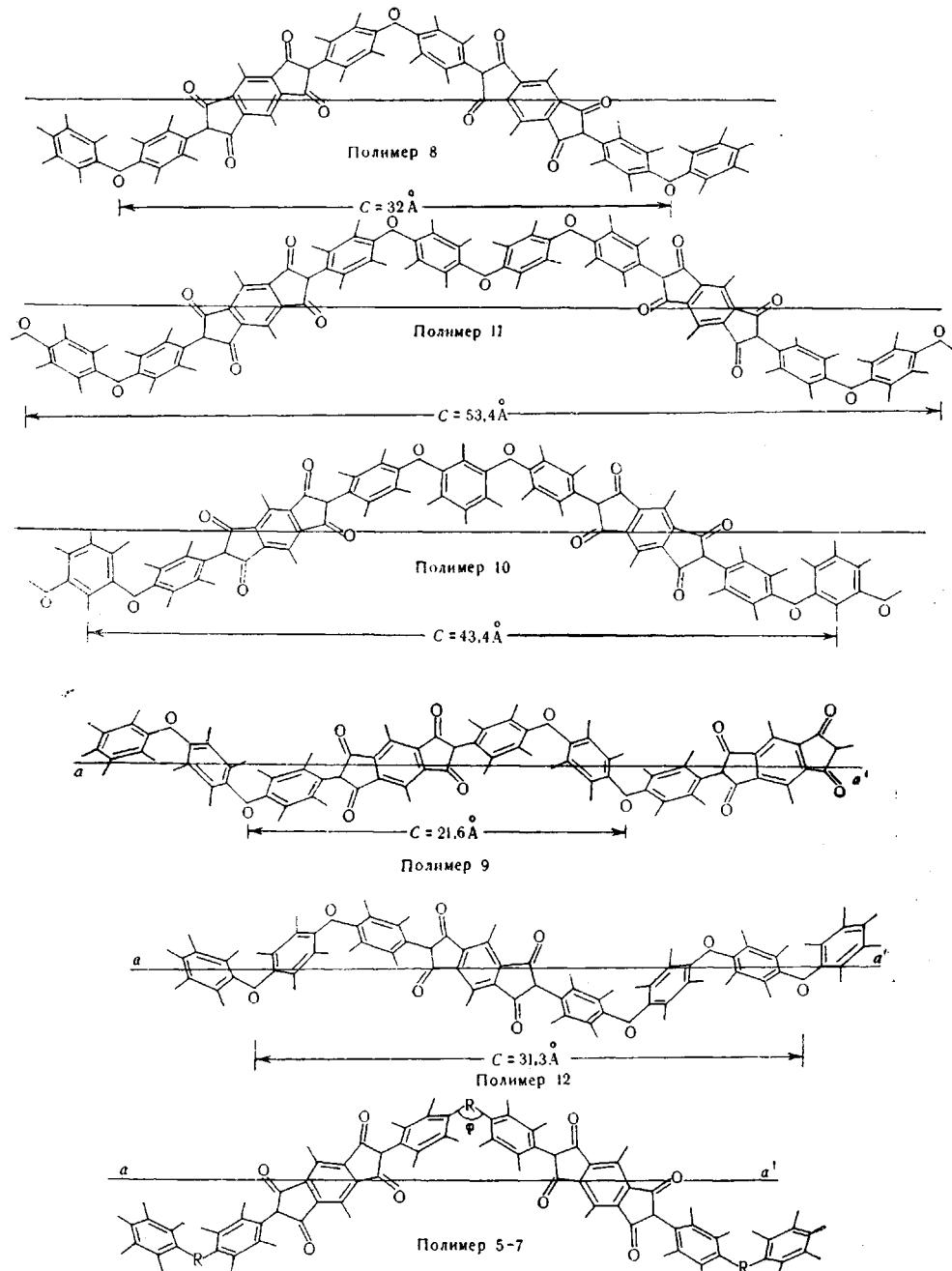
Конформация (1) и поперечное сечение (2) диангидрида пиромеллитовой кислоты (a) и диаминов: бензидина (b, c), 4,4'-диаминодифенилового эфира (c), 4,4'-диаминодифенилсульфида (d) и 4,4'-диаминобензофенона (e). $2r_{\text{cp}}$, Å: a - 5,6; b - 4,8; c - 5,5; d - 5,5; e - 6

ветственно к улучшению механических свойств волокон из полимеров 11 и 12. В действительности, механические свойства волокна из полимера 11 оказались близки механическим свойствам волокна из полимера 8, который также имеет четное количество фениленовых групп в диаминном фрагменте, хотя ориентационная податливость волокна из полимера 11 в сравнении с волокном из полимера 8 возросла вдвое. Наличие в диаминной компоненте четырех фениленовых групп привело к появлению у макромолекулы полимера 11 в упорядоченных областях винтовой оси второго порядка в направлении полимерной цепи. Межплоскостные расстояния для всех наблюдаемых на рентгенограммах волокна из полимера 11 рефлексов (табл. 2) индицируются для ромбической ячейки с параметрами: $a=8,44$, $b=5,66$ и $c=53,4 \text{ \AA}$ (через ячейку проходят две полимерные цепи). Плотность кристаллических областей для четырех мономерных единиц в ячейке $\rho=1,48 \text{ г}/\text{см}^3$; $\rho_{\text{эксп}}=1,40 \text{ г}/\text{см}^3$. Дальнейшее увеличение числа оксифениленовых групп в диаминном фрагменте полимерной цепи, т. е. переход от полимера 11 к 12 приводит, как в случае перехода от полимера 8 к 9, к значительным конформационным изменениям в кристаллических областях (исчезает ось второго порядка).

Все рефлексы текстуррентгенограмм волокна из полимера 12 были индицированы (табл. 2) нами на основе ромбической ячейки с $a=8,44$, $b=5,66$ и $c=31,3 \text{ \AA}$ (с двумя проходящими через ячейку цепями). Плотность кристаллических областей для четырех мономерных единиц в ячейке $\rho=1,47 \text{ г}/\text{см}^3$; $\rho_{\text{эксп}}=1,40 \text{ г}/\text{см}^3$. Механические свойства волокна из полимера 12, имеющего нечетное число фениленовых групп, оказались сопоставимыми со свойствами волокна из полимера 9, также имеющего нечетное количество фениленовых групп в повторяющемся звене полимерной цепи.

Взаимосвязь химического строения со свойствами ПИ, имеющих в диаминном фрагменте повторяющегося звена полимерной цепи гетероатомы, вокруг которых возможно вращение цепи, особенно наглядно проявляется при рассмотрении изменения конформации полимерной цепи в зависимости от их числа, природы или от *пара*-, *мета*-положения фениленовых групп. Ниже приведены конформации известных (полимеры 8 и 9) и определенных нами с помощью атомных моделей полимеров 10–12 (C – значение

периода вдоль оси текстуры). Как видно, четное количество фениленовых групп (полимеры 8 и 11) или поворот фениленовой группы в *мета*-положение (полимер 10) приводит к конформациям полимерной цепи с большими изгибами и наличию винтовой оси второго порядка в направлении полимерной цепи, что, по-видимому, способствует образованию дефектной надмолекулярной структуры. В то же время, при нечетном их



количестве (полимеры 9, 12) конформация макромолекул становится более вытянутой, исчезает ось второго порядка, что по рентгеновским данным приводит к более совершенной укладке полимерных цепей в упорядоченных областях.

Подобие же характера изгибных нарушений полимерных цепей полимеров 8, 10, 11, с одной стороны, и 9, 12 — с другой, в основном и обуславливает сходство и различие механических свойств указанных полимеров в ориентированном состоянии.

Аналогичная оценка может быть дана и при объяснении взаимосвязи химической структуры со свойствами для аморфных полимеров 5 ($R=CH_2$, $\varphi=115^\circ$), 6 ($R=CO$, $\varphi=128^\circ$) и 7 ($R=S$, $\varphi=110^\circ$), конформации которых, даже для наиболее вытянутого состояния (схема), имеют большие изгибные нарушения, что и определяет их невысокие механические свойства.

Способность полипиромеллитимидов образовывать упорядоченные структуры становится вполне понятной и объяснимой, если рассматривать макромолекулы как сложные тела переменного сечения, в которых диаминная компонента составляет с диангидридным фрагментом единое повторяющееся звено [7]. Внешний контур неоднородности макромолекулы можно задать в цилиндрических координатах радиус-вектором $r(\psi)$, меняющимся по азимуту от r_{\min} до r_{\max} (рисунок). Вводя понятие о среднем диаметре поперечного сечения диангидридного и диаминного фрагментов молекулы и учитывая, что среднее расстояние между центрами молекул ($2r_{cp}=r_{\min}+r_{\max}$) соответствует периоду гексагональной упаковки, можно сделать некоторые выводы о способности ПИ с различными диаминными фрагментами образовывать упорядоченные структуры.

Величина среднего диаметра пиромеллитимидного фрагмента для всех приведенных в табл. 1 полимеров равна $5,6 \text{ \AA}$ ($r_{\min}=1,75$, $r_{\max}=3,84 \text{ \AA}$). Для диаминных фрагментов полимеров 1–3 значение этой величины меняется от $4,8 \text{ \AA}$, если фениленовые циклы лежат в одной плоскости (рисунок, б), до $5,5 \text{ \AA}$, когда фениленовые группы повернуты на 90° относительно друг друга (рисунок, в).

Кристаллизующиеся при термической имидизации полимеры 8–12 имеют средний диаметр оксифениленового фрагмента молекулы $5,5 \text{ \AA}$ (рисунок, г) [8]. Волокна из полиимидов 5–7 [9], диаметр диаминного фрагмента которых меняется в пределах $5,8$ – $6,0 \text{ \AA}$ (рисунок, д, е), не дают при термической имидизации упорядоченных структур. На основании этих данных можно предположить, что «инициатором» межмолекулярной укладки цепей в рассмотренном ряду полиимидов является полипиромеллитимидный фрагмент. Если диаминный фрагмент молекулы может уложиться в ту же кристаллическую ячейку, что и диангидридный, полиимид кристаллизуется.

По всей вероятности, полиимиды, диаминные фрагменты полимерной цепи которых имеют поперечные размеры больше чем диангидридные, будут кристаллизоваться только в том случае, когда энергия межмолекулярной укладки диаминных фрагментов окажется того же порядка или выше энергии укладки диангидридных фрагментов полимерной цепи. Поэтому основным путем стимулирования образования упорядоченных структур для плохо кристаллизующихся полиимидов является комплексное воздействие температурно-силового поля.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A16, 1199, 1974.
2. Л. Н. Коржавин, Диссертация, 1971.
3. А. П. Рудаков, А. Н. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.
4. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
5. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, П. Р. Прокопчук, Л. П. Коржавин, А. В. Сидорович, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 221, 609, 1975.
6. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 1199, 1972.
7. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
8. J. Boon, E. P. Magré, Makromolek. Chem., 126, 130, 1969.
9. B. J. Tabor, E. P. Magré, J. Boon, Europ. Polymer J., 7, 1127, 1971.