

УДК 541.64 : 539.3.

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ**

*Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Коржавин Л. Н.,
Сидорович А. В., Котон М. М.*

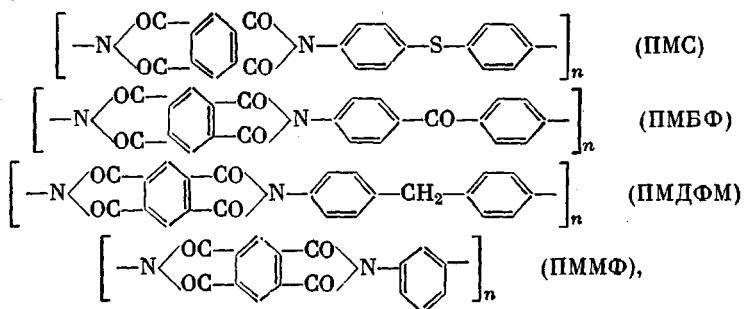
Под действием температурно-силового поля удалось получить высокоориентированную кристаллическую структуру для четырех полимеров на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты, не способных spontанно кристаллизоваться в процессе термической имидизации. Приведены результаты исследования структуры и механических свойств волокон этой группы полимеров. Показано, что в отличие от пиромеллитимида (ПМ) ответственность за межмолекулярную укладку цепей несут не диангидридные, а диаминные фрагменты. Сделано предположение, что увеличение поперечного сечения диаминного фрагмента повторяющегося звена по сравнению с диангидридным приводит к ослаблению межмолекулярных контактов в диангидридном слое и является основной причиной того, что механические свойства исследованных полимеров заметно хуже, чем аналогичные свойства ПМ.

Последние годы характеризуются интенсивными исследованиями в области термостойких полимеров, особое место среди которых занимают ароматические полиииды. Одним из перспективных направлений в этом плане является установление корреляций между химическим строением полииидов, их структурой и комплексом физико-механических свойств (прочностных, деформационных, термических и др.).

В работах [1, 2] рассмотрены взаимосвязи конфигураций цепей, структуры и механических свойств ряда ориентированных полипирамеллитимидов. Было показано, что для получения упорядоченных структур в волокне и высокого комплекса его механических свойств необходимо учитывать соотношение конфигурации и поперечного размера диаминных и диангидридных составляющих полимерной цепи и что «инициатором» межмолекулярной укладки цепей является пирамеллитимидный фрагмент. Кроме того, авторы указывали, что кристаллизация полииидов, диаминные фрагменты полимерной цепи которых имеют поперечные размеры больше, чем диангидридные, возможна только в тех случаях, когда энергия межмолекулярной укладки диаминных фрагментов оказывается того же порядка или выше энергии укладки диангидридных составляющих цепи. Наконец, предполагалось, что основным путем стимулирования кристаллизации для аморфных полииидов должно быть комплексное воздействие температуры и механического поля.

Возможность получения закристаллизованных образцов волокна ПМС (из полиамидокислоты на основе диангидрида пирамеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилсульфида) в результате термической вытяжки аморфного волокна при температуре выше 500° была впервые установлена в работе [3]. Авторы полагали, однако, что кристаллизация полииидных волокон в большой степени затруднялась присутствием растворителя, образующего устойчивую полимер-сольватную систему.

Цель настоящего исследования — изучение явлений молекулярной ориентации и кристаллизации в полиимидах следующего химического строения:



а также выяснения влияния этих процессов на механические свойства ориентированных полипиромеллитимидов.

Ориентированные ПАК* — моноволокна были получены в сопоставимых условиях на установке, описанной в [4], из растворов соответствующих полиамидокислот в диметилформамиде. Кратность пластикатационной вытяжки в процессе формования ПАК-волокон для всех полимеров равнялась четырем. Исходные ПАК-волокна

Таблица 1
Условия ориентационной термовытяжки

| Образец | ПМС-II | ПМБФ-II | ПМДФМ-II | ПММФ-II | ПМС-III | ПМБФ-III | ПМДФМ-III | ПММФ-III |
|-------------------|--------|---------|----------|---------|---------|----------|-----------|----------|
| T, °C | 420 | 440 | 430 | 430 | 520 | 520 | 510 | 520 |
| Кратность вытяжки | 1,5 | 1,3 | 1,2 | 1,4 | 1,2 | 1,05 | 1,07 | 1,15 |

сушили под вакуумом при комнатной температуре, а затем проводили термическую имидизацию в инертной среде при 370°. Полученные с помощью перечисленных операций образцы полиимидных волокон обозначены индексами I (ПМС-I, ПМБФ-I, ПМДФМ-I, ПММФ-I). Далее их подвергали ориентационному вытягиванию на термо-градиентном «утяге» при температуре, превышающей T_g на 10–20° [5], и получали образцы, отмеченные индексом II. T_g исследованных полиимидов были рассчитаны по схеме, предложенной в [6]. Окончательная ориентационная вытяжка осуществлялась при температурах 500–520° (образцы обозначены индексом III). Термомеханические условия получения образцов II и III приведены в табл. 1. Механические характеристики волокон определяли на установке УМИВ-3 [7] при 20°, зажимной длине образца 25 мм, диаметре моноволокон 20–30 мкм и скорости растяжения 20 мм/мин. Приводимые в работе значения прочности, удлинения при разрыве и модуля упругости являются средними арифметическими из 20 измерений. Рентгенограммы волокон получали на CuK_α -излучении, фильтрованном никелем, на аппаратах УРС-55а и УРС-60; использовали камеры РКБ-86А и РКУ-114. Средний угол отклонения кристаллитов от оси ориентации α_{cr} был определен из рентгенограммы по азимутальной полуширине меридиональных рефлексов 001 [8].

Развиваемый в работе [2] конформационный подход к проблеме прочности и модуля упругости ориентированных полигетероариленимидов предполагает вследствие сходной химической структуры подобие механических свойств волокна пиромеллитимида (ПМ) и волокон ПМБФ и ПМДФМ, а также несколько более низкий комплекс механических свойств у волокон ПМС и ПММФ. Однако в силу того, что аромид ПМ кристаллизуется спонтанно в процессе имидизации ПАК-волокон, а полипиромеллитимиды ПМС-I, ПМБФ-I, ПМДФМ-I, ПММФ-I остаются

* ПАК — полиамидокислота, прекурсор соответствующего полиимida.

аморфными, прочность и модуль упругости последних в 2–3 раза ниже, чем у аримида ПМ (табл. 2). Рентгенограммы, полученные от волокон ПМС-І, ПМБФ-І и ПМДФМ-І, характеризуются наличием четкого дифракционного гало в области $2\theta=5^\circ$ ($d=15 \text{ \AA}$), обусловленного периодичностью вдоль полимерной цепи, размытого менее интенсивного аморфного гало в области $2\theta=18–20^\circ$ ($d=4–6 \text{ \AA}$). Изменение азимутальной интенсивности первого гало свидетельствует о некоторой ориентации макропепей у волокон ПМС-І и ПМБФ-І (угол разориентации α равен 26 и 32° соответственно) и ее отсутствии у ПМДФМ-І (рис. 1).

Образцы, полученные при термической ориентации и отмеченные индексом II, характеризовались гораздо более высокими значениями прочности и модуля упругости, чем образцы, отмеченные индексом I. При этом, независимо от условий эксперимента, в случае получения образцов ПМС-ІІ, ПМБФ-ІІ, ПМДФМ-ІІ и ПММФ-ІІ со значениями α , приблизительно равными значению α для аримида ПМ, их прочность и модуль упругости в соответствии с представлениями, изложенными в работе [2], приближалась к прочности и модулю упругости волокна ПМ (табл. 2).

С целью дальнейшего повышения кристалличности образцов и ориентации молекулярных цепей была проведена термовытяжка при температурах, превышающих на несколько десятков градусов температуру пятипроцентной потери в весе T_5 по данным ТГА [9] (стадия III). Как видно из табл. 2 и характера полученных рентгенограмм (рис. 2), это позволило несколько снизить значения α , повысить кристаллическость и модуль упругости ориентированных полипиромеллитимидов. Однако при этом наблюдалось понижение прочности волокон тем большее, чем выше была температура вытяжки по сравнению с T_5 .

Термовытяжка волокон ПМС и ПМБФ приводила к образованию высококристаллических текстур, аксиальная ось которых совпадает с направлением оси вытяжки. Период вдоль этой оси, рассчитанный для ПМС по меридиональным рефлексам, равен $15,4 \text{ \AA}$. Наличие рефлексов hkl , расположенных на слоевых линиях, соответствующих периоду $61,5 \text{ \AA}$, указывает на существование вдоль полимерной цепи винтовой оси четвертого порядка. Все рефлексы рентгенограмм, полученных от волокон ПМС-ІІ и ПМС-ІІІ, были индицированы для ромбической ячейки с параметрами: $a=8,57$; $b=6,37$; $c=61,5 \text{ \AA}$ (табл. 3). Через ячейку проходят две полимерные цепи. Плотность кристаллических областей, рассчитанная для восьми мономерных звеньев в ячейке, $\rho=1,57 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{эксп}}=1,43 \text{ g/cm}^3$.

Межплоскостные расстояния, полученные при расчете текстуррентгенограмм ПМБФ-ІІІ (табл. 3), индицируются для ромбической ячейки с параметрами: $a=7,9$; $b=6,65$ и $c=32,8 \text{ \AA}$; через ячейку проходят две полимерные цепи. Плотность кристаллических областей, рассчитанная для четырех мономерных единиц в ячейке, $\rho=1,52 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{эксп}}=1,37 \text{ g/cm}^3$.

На дифракционной картине, полученной от волокон ПМДФМ-ІІІ, на фоне аморфного гало наблюдалось всего семь рефлексов. Однако, сравнив положение этих рефлексов с положением аналогичных рефлексов на текстуррентгенограммах ПМС и ПМБФ, мы провели их индицирование на основе ромбической решетки с четырьмя мономерными звеньями в ячейке:

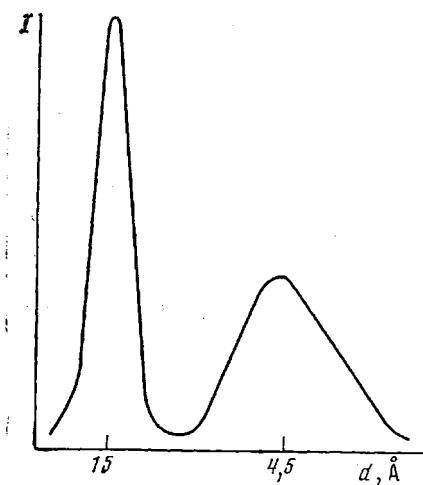


Рис. 1. Кривая интенсивности, полученная фотометрированием рентгенограммы ПМБФ-І в направлении оси вытяжки

1128

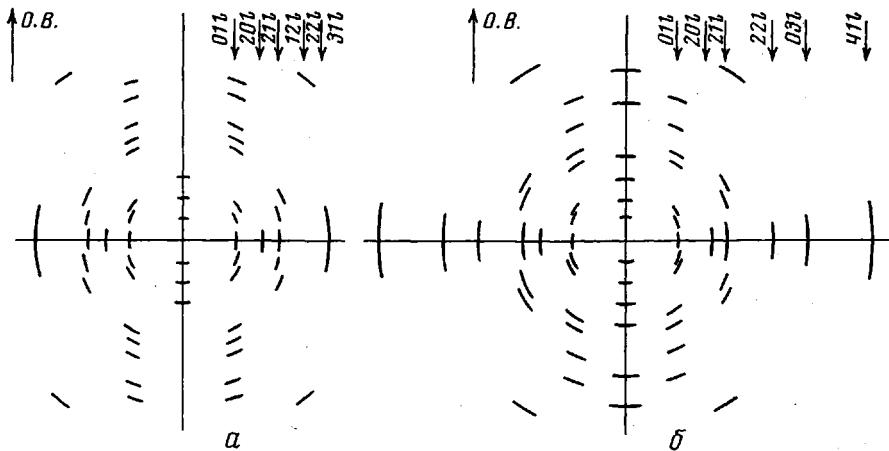


Рис. 2. Схема расположения рефлексов на текстуррентгенограммах ПМС-III (а) и ПМБФ-III (б). О.В.— направление оси вытяжки

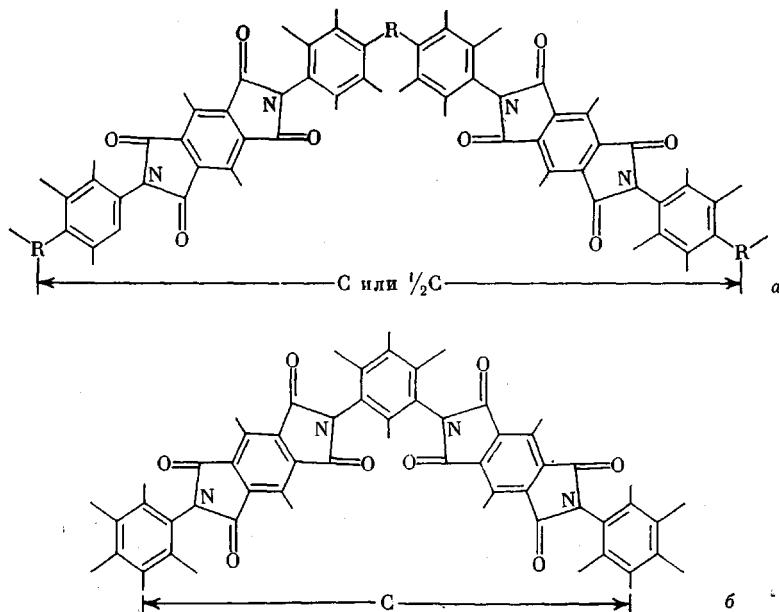


Рис. 3. Конформационное строение молекул ПМС ($R=S$), ПМБФ ($R=CO$), ПМДФМ ($R=CH_2$) (а) и ПММФ (б)

$a=8,20$, $b=6,55$ и $c=32,4 \text{ \AA}$ (табл. 3). Период идентичности составляют два мономерных звена; $\rho_{\text{кр}}=1,46 \text{ г}/\text{см}^3$; $\rho_{\text{эксп}}=1,44 \text{ г}/\text{см}^3$.

Межплоскостные расстояния небольшого количества рефлексов, наблюдавшихся на текстуррентгенограммах ПММФ-III, были индицированы нами для ромбической ячейки с параметрами: $a=7,72$; $b=7,18$ и $c=21,5 \text{ \AA}$ (табл. 3). Через ячейку проходят две полимерные цепи. Плотность кристаллических областей, рассчитанная для четырех мономерных единиц в ячейке, равна $1,62 \text{ г}/\text{см}^3$; $\rho_{\text{эксп}}=1,43 \text{ г}/\text{см}^3$.

Конформация макромолекул в кристаллических областях всех четырех полимидов была рассмотрена с помощью атомных моделей. Наличие винтовой оси второго (ПМБФ, ПМДФМ, ПММФ) или четвертого (ПМС) порядка в направлении полимерной цепи дает возможность предположить, что наиболее вероятная форма молекулярной цепи этих полимеров, как

Таблица 2

Механические свойства ориентированных полипиромеллитимидов

| Образец | Прочность σ_{20} , кГ/мм ² | Удлинение при разрыве ε , % | Модуль упругости E_{20} , кГ/мм ² | α , град | Плотность, г/см ³ |
|-----------|--|---|--|-----------------|------------------------------|
| ПМС-I | 31 | 36 | 412 | 26 | 1,42 |
| ПМС-II | 46 | 14 | 600 | 10 | |
| ПМС-III | 42 | 6 | 840 | 9 | 1,43 |
| ПМБФ-I | 23 | 38 | 390 | 32 | 1,42 |
| ПМБФ-II | 67 | 10 | 1060 | 6 | |
| ПМБФ-III | 50 | 4 | 1430 | 4 | 1,37 |
| ПМДФМ-I | 23 | 40 | 440 | — | 1,24 |
| ПМДФМ-II | 52 | 5 | 1100 | 8 | |
| ПМДФМ-III | 34 | 2,5 | 1150 | 6 | 1,44 |
| ПММФ-I | 22 | 57 | 420 | — | 1,42 |
| ПММФ-II | 48 | 17 | 700 | — | |
| ПММФ-III | 25 | 6 | 1000 | 5 | 1,43 |
| ПМ * | 65 | 10 | 1290 | 12 | 1,435 |

* Волокно аримида ПМ имело ту же кратность пластифициционной вытяжки в процессе формования ПАК-волокон, что и волокна ПМС, ПМБФ, ПМДФМ, ПММФ, но не подвергалось термовытяжке (приводится в таблице для сравнения).

Таблица 3

Экспериментальные $d_{\text{эксп}}$ и теоретические $d_{\text{расч}}$ значения межплоскостных расстояний для полимеров ПМС, ПМБФ, ПМДФМ и ПММФ

| ПМС | | | | ПМБФ | | | | ПМДФМ | | | |
|-------|-------------------|-------------------|-----|-------|-------------------|-------------------|-----|-------|-------------------|-------------------|-----|
| hkl | $d_{\text{расч}}$ | $d_{\text{эксп}}$ | I | hkl | $d_{\text{расч}}$ | $d_{\text{эксп}}$ | I | hkl | $d_{\text{расч}}$ | $d_{\text{эксп}}$ | I |
| 010 | 6,37 | 6,37 | сл | 200 | 3,94 | 3,96 | с | 200 | 4,10 | 4,10 | ср |
| 200 | 4,29 | 4,35 | ср | 210 | 3,39 | 3,38 | ср | 210 | 3,47 | 3,50 | сл |
| 210 | 3,56 | 3,56 | сл | 220 | 2,54 | 2,54 | ср | 012 | 6,10 | 6,20 | ср |
| 220 | 2,55 | | | 030 | 2,22 | 2,23 | сл | 002 | 16,25 | 16,35 | с |
| 310 | 2,61 | 2,57 | сл | 410 | 1,89 | 1,88 | сл | 004 | 8,12 | 8,08 | с |
| 014 | 5,89 | 5,87 | ср | 040 | 1,66 | 1,67 | сл | 006 | 5,42 | 5,44 | ср |
| 016 | 5,41 | 5,42 | с | 011 | 6,52 | 6,49 | ср | 008 | 4,06 | 4,13 | ср |
| 0115 | 3,45 | 3,41 | сл | 012 | 6,17 | 6,18 | с | | | | |
| 0117 | 3,15 | 3,14 | сл | 013 | 5,70 | 5,70 | ср | | | | |
| 0119 | 2,89 | 2,88 | сл | 016 | 4,25 | 4,28 | сл | | | | |
| 0123 | 2,47 | 2,47 | сл | 017 | 3,85 | 3,86 | сл | | | | |
| 0125 | 2,30 | 2,33 | сл | 018 | 3,51 | 3,51 | сл | 200 | 3,86 | 3,86 | ср |
| 212 | 3,53 | 3,52 | ср | 019 | 3,22 | 3,22 | сл | 011 | 6,81 | 6,77 | с |
| 216 | 3,35 | 3,34 | ср | 0110 | 2,96 | 2,98 | сл | 012 | 5,97 | 5,92 | ср |
| 1221 | 2,09 | 2,07 | сл | 0112 | 2,55 | 2,53 | сл | 013 | 5,07 | 5,04 | ср |
| 004 | 15,37 | 15,57 | с | 0113 | 2,38 | 2,40 | сл | 212 | 3,24 | 3,23 | сл |
| 008 | 7,69 | 7,72 | ср | 0114 | 2,23 | 2,20 | сл | 002 | 10,75 | 10,80 | ср |
| 0012 | 5,13 | 5,30 | ср | 211 | 3,37 | 3,39 | ср | 004 | 5,38 | 5,40 | ср |
| | | | | 213 | 3,24 | 3,22 | ср | | | | |
| | | | | 002 | 16,54 | 16,24 | с | | | | |
| | | | | 004 | 8,27 | 8,15 | ср | | | | |
| | | | | 006 | 5,52 | 5,51 | ср | | | | |
| | | | | 008 | 4,14 | 4,11 | сл | | | | |

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

и у ПМ [10], — зигзаг. Учитывая плоскостное строение пиромеллитимидного фрагмента [11] и принимая во внимание значения валентных углов атомов серы и углерода в группировках фенил — сера — фенил [12], фенил — СО — фенил [13] и фенил — CH₂ — фенил [14] для ПМС, ПМБФ и ПМДФМ, были предложены наиболее вытянутые конформации цепи,

отвечающие экспериментальным значениям периодов идентичности (рис. 3, а). *Мета*-присоединение фениленового кольца в диаминном фрагменте ПММФ приводит к образованию более свернутой (спиральной) конформации (рис. 3, б).

Таким образом, проводя дополнительную термовытяжку волокон ПМС, ПМБФ, ПМДФМ и ПММФ, нам удалось получить высокоориентированные кристаллические образцы. Сечение элементарной ячейки (*ab*), через которое проходят две полимерные цепи исследованных нами полипиromеллитимидов меняется в пределах 53–55 Å². Размер аналогичного сечения у полииimidов, спонтанно кристаллизующихся в процессе термической имидизации, инициатором межмолекулярной укладки которых является пиромеллитимидный фрагмент, равен 47–50 Å² [2], причем наибольшее значение этой величины (50 Å) принадлежит полииимиду ПМ [10]. По всей вероятности, при кристаллизации под действием силового поля полимеров ПМС, ПМБФ, ПМДФМ и ПММФ ответственность за межмолекулярную укладку несут не диангидридные, а диаминные фрагменты. Увеличение поперечного сечения диаминного фрагмента повторяющегося звена по сравнению с диангидридным приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия в диангидридном слое и является основной причиной того, что механические свойства исследованных полимеров заметно хуже, чем аналогичные свойства ПМ.

Полученные экспериментальные данные еще раз свидетельствуют о том, что одним из решающих факторов для достижения высоких значений прочности и модуля упругости полииimidов является их конкретное химическое строение. Конфигурации цепей, приводящие к конформациям с небольшими изгибными нарушениями и к наиболее плотной упаковке цепей, способны при прочих равных технологических условиях обеспечить гораздо более высокие значения прочности и модуля упругости полигетероариленимидов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 221, 609, 1975.
2. Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Ф. С. Флоринский, Н. В. Ефанова, А. М. Дубнова, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A18, 707, 1976.
3. Г. Д. Литовченко, Л. П. Милькова, З. Г. Оприц, Г. И. Кудрявцев, Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1972, № 4, 3.
4. Л. Н. Коржавин, Диссертация, 1971.
5. Теория формования химических волокон, под ред. А. Т. Серкова, «Химия», 1975, стр. 280.
6. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 44, 1718, 1975.
7. А. П. Рудаков, А. Н. Семенов, Механика полимеров, 1975, 155.
8. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.
9. Т. Секей, Ф. Тилль, М. М. Котон, Л. Н. Коржавин, Ю. Н. Сазанов, Сб. Поликонденсационные процессы, Изд-во Болг. АН, 1976, стр. 147.
10. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 1199, 1972.
11. Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Н. В. Ефанова, А. В. Сидорович, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., A18, 1235, 1976.
12. B. J. Tabor, E. P. Magré, J. Boon, Europ. Polymer J., 7, 1127, 1971.
13. H. G. Nortment, J. L. Karle, Acta Cristallogr., 15, 873, 1962.
14. E. J. W. Whittaker, Acta Cristallogr., 6, 714, 1953.