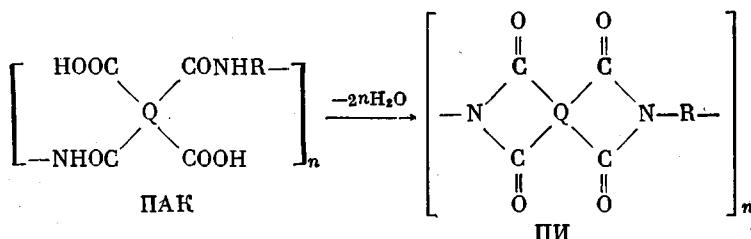


ИЗМЕНЕНИЯ ПЕРИОДА ИДЕНТИЧНОСТИ ВДОЛЬ ОСИ ВОЛОКНА
ПРИ ПЕРЕХОДЕ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В ПОЛИИМИДЫГинзбург Б. М., Волосатов В. Н., Магдалёв Е. Т.,
Туячев Ш.

Рентгенографическим методом измерены периоды идентичности d вдоль оси волокон, полученных из различных полiamидокислот (ПАК), и периоды идентичности c' вдоль оси тех же волокон после их термообработки и переходе ПАК в полиимид (ПИ). При переходе ПАК \rightarrow ПИ всегда наблюдается увеличение периода идентичности. Это увеличение составляет 1–3% в случае ПИ без шарнирных атомов в цепи или в ПИ с шарнирным атомом в диаминной компоненте. В ПИ с шарнирными атомами в диаминной компоненте увеличение периода идентичности достигает наибольших значений (до 10%). Разность периодов d и c' , по-видимому, может служить дополнительным критерием оптимальности технологического режима получения волокон из ПИ.

Ориентированные волокна из ароматических полиимидов (ПИ) обычно получают в две стадии [1, 2]: сначала формируют ориентированные материалы из полiamидокислот (ПАК), а затем проводят термообработку, в результате которой происходит превращение ПАК в ПИ.



Ранее [3, 4] на нескольких примерах было показано, что переход ПАК в ПИ сопровождается увеличением периодов идентичности вдоль оси волокна (совпадающей по направлению с осью макромолекулы).

В настоящей работе рентгенографическим методом измерены периоды идентичности вдоль оси волокон * для ряда новых ПАК и ПИ, а также обнаружено увеличение периодов идентичности при переходе ПАК \rightarrow ПИ.

Рентгенограммы волокон из ПАК характерны для высокоориентированных аморфных полимеров [3–5]: на них наблюдается аморфное гало и 1–5 рефлексов на меридиане. Количество меридиональных рефлексов зависит от числа связей в молекуле, вокруг которых возможно вращение, т. е. от числа «шарнирных» атомов, а также от степени ориентации волокон: чем меньше число «шарнирных» атомов и чем выше ориентация (степень вытяжки), тем больше наблюдается рефлексов; при высокой ориентации иногда наблюдается несколько порядков текстурированного аморфного гало.

Период идентичности для ПАК определяли по положению меридиональных рефлексов, используя формулу для линейных периодических систем $d \sin 2\theta = n\lambda$, где d – период, 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения.

* Волокна из новых ПАК были изготовлены и предоставлены нам Л. Н. Коржавиным и Н. Р. Прокопчуком; исходные продукты для получения ПАК (за исключением некоторых продажных) были синтезированы Ф. С. Флоринским и Т. М. Киселевой, за что авторы приносят им свою благодарность.

Изменения периодов идентичности вдоль оси волокна при переходе ПАК → ПИ

Условное обозначение полимера		—R—	d, Å		Относительное увеличение периода, %
			ПАК	ПИ	
I ПМПФ ПМВ ПМФ			12,2	12,3	0–1
			16,1	16,6	3,0
			15,9	16,3	2,4
II ДФОПФ ДФОБ БФТБ			16,6	16,9	2,3
			21,0	21,3	1,4
			21,2	21,6	1,6
III ПМ ПФГ ПФР ДФОФГ ПЭИ			15,2	15,9	5,0
			19,6	21,0	8,2
			19,8	21,7	9,6
			24,6	26,0	5,7
			26,3	28,7	9,1

При термообработке, после перехода ПАК→ПИ, происходит кристаллизация; период идентичности c' для ПИ (проекцию длины химически повторяющегося звена на ось текстуры) определяли по положению меридиональных рефлексов, наклоныя образцы на угол θ к первичному пучку и используя формулу Брэгга – Бульфа.

Измерения периодов в ПИ проводили на дифрактометре ДРОН-1,5; среднеквадратичная ошибка c' составляла 0,01–0,02 Å. В случае ПАК меридиональные рефлексы более размыты; для определения периодов использовали фоторентгенограммы, снятые на камере РКУ-114; ошибка (в зависимости от числа рефлексов) составляла 0,05–0,1 Å; использовали $\text{Cu}K\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni.

В таблице представлены результаты измерений, проведенных в настоящей работе, а также (для сопоставления) некоторые данные предыдущих исследований [3–5].

Наибольшее увеличение периода идентичности при переходе ПАК→ПИ наблюдается в тех случаях, когда имеются «шарнирные» атомы в диаминной компоненте R (группа III в таблице). По-видимому, в тех случаях, когда «шарнирные» атомы в ПИ вообще отсутствуют (группа I) или имеются только в диангидридной компоненте (группа II), уже на стадии получения волокон из ПАК проявляется большая жесткость молекул, и конформация цепей оказывается более вытянутой, несмотря на меньшую степень вытяжки при формировании *. Это заключение согласуется с литературными данными [6, 7] о влиянии места расположения «шарнирных» атомов на жесткость полиимидных цепей.

В результате термической имидизации и кристаллизации наблюдалось [3, 4, 8, 9] удлинение волокон при термообработке, что естественно связать, во-первых, с конформационными изменениями, сопровождающимися увеличением периодов идентичности, во-вторых, с кристаллизацией ПИ по аналогии с самоудлинением при кристаллизации предварительно вы-

* Фильерная вытяжка для всех волокон была примерно одинаковой. Пластификационная вытяжка для ПАК первой группы была ~2, а остальных ПАК — ~3–4, а иногда еще выше.

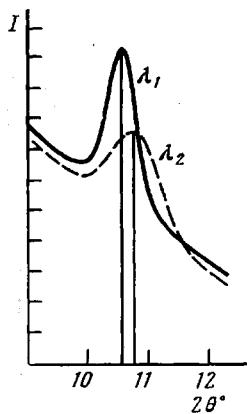


Рис. 1

Рис. 1. Рентгенограммы вдоль оси текстуры волокон из ПАК – ДФОПФ (λ – кратность вытяжки; $\lambda_1 > \lambda_2$)

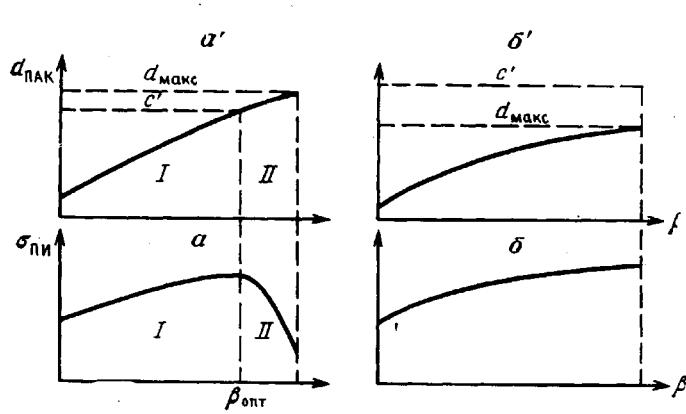


Рис. 2

Рис. 2. Схема изменений прочности σ (а, б) волокон ПИ и периода d (а', б') волокон ПАК в зависимости от степени ориентации волокон ПАК: а, а' – амидные группы в ПАК находятся в *пара*-положении или положениях 3, 4'; б, б' – амидные группы в ПАК находятся в *мета*-положении (или положениях 3, 3' или 4, 4'); d_{\max} – период идентичности, соответствующий максимально вытянутой конформации ПАК; c' – период идентичности ПИ; $\beta_{\text{опт}}$ – оптимальная степень ориентации ПАК, при которой $d_{\text{ПАК}} = c'$

тянутых пленок из производных целлюлозы [10]. Удлинение волокон всегда несколько меньше увеличения периода идентичности. Различия могут быть вызваны: а) дефектностью структуры волокон (наличием пор, небольшого количества аморфных участков); б) образованием отдельных цепей и кристаллитов, в которых реализуются не самые вытянутые поворотные изомеры, т. е. конформационным полиморфизмом; в) неполной имидизацией.

Увеличение периодов и удлинение волокон должны приводить к возникновению внутренних напряжений в волокнах и могут быть причиной снижения их прочности и модуля упругости.

Указанные соображения могут объяснить ряд экспериментальных фактов.

При так называемой химической имидизации [2] (с помощью водоотнимающих агентов, в органических растворителях при 20–30°) максимально достижимая степень имидизации на несколько десятков процентов ниже, чем при термической имидизации (350–400°). Очевидно, пониженная подвижность молекул при 20–30° тормозит релаксацию внутренних напряжений, препятствующих имидизации.

В работах [9, 11] было показано, что степень вытяжки волокон ПАК ДФОФГ влияет на упорядоченность волокон ПИ (на количество и резкость рефлексов на рентгенограммах). Можно предполагать, что это влияние опосредованное: степень вытяжки влияет на степень ориентации и величину d в ПАК и, следовательно, на последующую степень имидизации и на долю цепей ПИ, не способных закристаллизоваться (или кристаллизующихся в свернутой конформации). На примере некоторых волокон было действительно установлено, что период идентичности в ПАК растет с увеличением степени вытяжки λ при формировании волокон (рис. 1). С другой стороны, с ростом λ волокон ПАК прочность $\sigma_{\text{ПИ}}$, получающихся при последующей термической обработке волокон ПИ, также растет, а иногда при достаточно больших степенях вытяжки проходит через максимум [12].

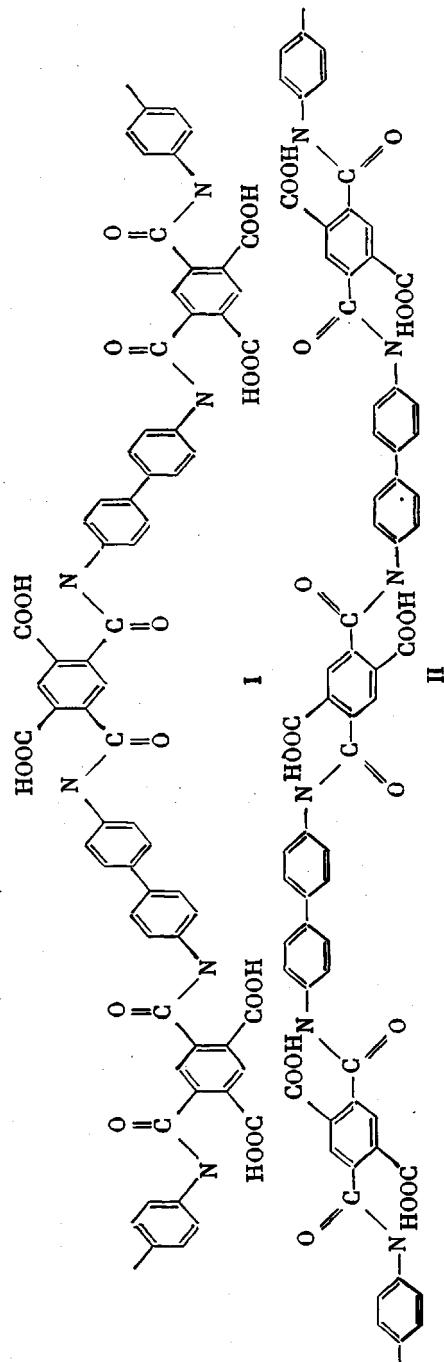
Следует отметить, что в ПАК на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты амидные группы могут, в принципе, располагаться в *мета*- и *пара*-

положении; аналогично в случае других ПАК эти группы могут занимать положения 3,3'; 4,4' и 3,4'. Для *мета*-положения (или расположений 3,3'; 4,4') период d всегда, даже в предельно вытянутом состоянии макромолекулы, меньше периода c' ; для *пара*-положения (или 3,4') в предельно вытянутом состоянии d больше, чем c' . Учитывая эти соображения и совокупность имеющихся экспериментальных данных, можно предположить схему изменений c' и d в зависимости от степени ориентации волокна ПАК, изображенную на рис. 2, и сделать следующие рекомендации практического характера.

1. Если волокна ПИ получают путем термообработки волокон ПАК без дополнительной вытяжки, то предварительная степень ориентации волокон ПАК должна быть близка к оптимальной, при которой период d в ПАК максимально близок или равен периоду c' в ПИ (рис. 2, а).

2. Если по каким-либо причинам трудно достичь равенства d и c' (рис. 2, б' или область I на рис. 2, а') и разница между ними достаточно велика ($>3-5\%$), одновременно с термообработкой волокон ПАК целесообразно проводить дополнительную ориентационную вытяжку. Поскольку в случае *пара*-положения (или положения 3,4') амидных групп в ПАК и предельно вытянутых конформаций макромолекул период d превышает период c' в ПИ, то существует соответствующая область степеней ориентации (область II на рис. 2, а). В этой области при переходе ПАК \rightarrow ПИ должны возникать внутренние напряжения противоположного знака, приводящие к сокращению волокон.

Таким образом, наряду с другими структурными критериями оптимальности технологического режима получения высокоориентированных волокон и пленок (например, отношением модулей упругости образца и кристаллической решетки вдоль оси текстуры [4]) в случае волокон и пленок из ПИ, получаемых двухстадийным синтезом, может быть предложен еще один критерий — отношение периода идентичности d в ПАК к периоду идентичности c' в ПИ.



Кроме того, характер изменения δ от степени ориентации волокон ПАК, а более прямым образом — различия между d и c' могут быть критериями для оценки химической структуры ПАК, т. е. преимущественно того или иного расположения амидных (или карбоксильных) групп; к сожалению, пока недостаточно экспериментальных данных, чтобы использовать указанные критерии в полной мере, однако уже сейчас можно сделать некоторые заключения качественного характера. Так, для ПАК — ПМБ, в случае *мета*-положения амидных групп рассчитанный период идентичности для предельно вытянутой конформации цепи (схема I — *мета*, II — *пара*-положение) составляет 16,1 Å (схему см. стр. 903).

Экспериментально определенное значение d для ПАК — ПМБ такое же (таблица). Это уже (как минимум) означает, что не может быть только *мета*-положения амидных групп в цепи. В противном случае, цепь должна быть полностью вытянута, представляя собой идеальную одномерную решетку, дающую много рефлексов на меридиане рентгенограмм, тогда как на рентгенограммах наблюдаются всего 1—2 рефлекса, т. е. имеются сильные нарушения периодичности, а значение $d=16,1\text{ \AA}$ является средним. Как и для ПМБ, в случае ПАК — ПМПФ, ПАК — ДФОБ, ПАК — БФТБ разница между периодом d (при *мета*-положении или положениях 3,3'; 4,4' амидных групп и предельно вытянутой конформации) и периодом c' в ПИ составляет $\sim 3\%$. Однако на опыте эта разница существенно меньше (таблица). Отсюда можно сделать вывод о наличии в указанных ПАК существенной доли звеньев с *пара*-положением (или положением 3,4') амидных групп.

В заключение авторы признательны М. И. Бессонову и С. Я. Френкелю за прочтение рукописи и сделанные замечания.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. М. М. Котон, Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 831.
3. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчев, Л. Н. Коржавин, О. Е. Прохоров, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A13, 1463, 1971.
4. Ш. Туйчев, Кандидатская диссертация, Душанбе, Тадж. гос. ун-т, 1971.
5. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A17, 609, 1975.
6. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Н. А. Адрова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A16, 2093, 1974.
7. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская, Высокомолек. соед., A17, 1955, 1975.
8. Л. Н. Коржавин, Кандидатская диссертация, Ленинград, Ин-т текстильной и легкой пром-сти им. С. М. Кирова, 1971.
9. О. Е. Прохоров, Кандидатская диссертация, Ленинград, Ин-т текстильной и легкой пром-сти им. С. М. Кирова, 1971.
10. Н. Г. Вельникович, Л. С. Болотникова, Э. С. Эдимян, Ю. В. Бресткин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., B18, 485, 1976.
11. О. Е. Прохоров, Л. Н. Коржавин, Ш. Туйчев, Б. М. Гинзбург, Изв. АН ТаджССР, Отделение физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1971, 45.
12. Н. Р. Прокопчук, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1977.

CHANGES IN THE IDENTITY PERIOD ALONG THE FIBER AXIS
UPON TRANSFORMATION OF POLY(AMIDO ACIDS) INTO POLYIMIDES

Ginzburg B. M., Volosatov V. N., Magdatev E. T., Tutchiev Sh.

Summary

The identity periods along the axis of fibers from different poly(amido acids) (PAA) and the identity periods c'along the axis of the same fibers after their heat treatment and transformation of PAA into polyimide (PI) have been measured by the x-ray diffraction analysis. The transformation of PAA into PI is always attended by increase of the identity period. This increase in 1-3% in the case of PI without links allowing rotation around them (RL) in the chain or in PI with a RL in the dianhydride component. In PI with RL in the diamine component the increase in the identity period is greatest (up to 10%). Apparently, the difference in the periods and c'can serve as an additional criterion of the optimum processing conditions of fiber production from PI.